

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Ю. М. Поплавко

Фізика діелектриків

Підручник

*За загальною редакцією
академіка НАН України Ю. І. Якименка*

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки «Мікро- та наноелектроніка»*

Київ
НТУУ «КПІ»
2015

УДК 537.226(075.8)
ББК 22.379
П57

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
(Лист № 1/11-16779 від 04.11.2013 р.)*

Рецензенти: *А. Г. Білоус*, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України
В. Я. Петровський, д-р техн. наук, проф.,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України
В. І. Осінський, д-р техн. наук, проф.,
Центр оптоелектронних технологій
ДП «Науково-дослідний інститут Мікроприладів»

Відповідальний редактор *В. І. Тимофєєв*, д-р техн. наук, проф.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Поплавко Ю. М.

П57 Фізика діелектриків : підручник / Ю. М. Поплавко ; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – К. : НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с. – Бібліогр. : с. 565–568. – 50 пр.
ISBN 978-966-622-709-2

Розглянуто сучасні уявлення про поляризацію, електропровідність, діелектричні втрати, електричну міцність і фазові переходи у діелектриках. Особливу увагу приділено електромеханічним, електротепловим та нелінійним властивостям діелектриків, а також новим фізичним явищам у цих речовинах. Прилади, в яких використовуються ці явища, застосовують в електронній техніці. Ураховано сучасну тенденцію зближення навчальних курсів фізики напівпровідників та фізики діелектриків як фізичної основи електроніки твердого тіла.

Для студентів-бакалаврів, що спеціалізуються в галузі електронної техніки, радіотехніки й електротехніки, а також може бути корисним для інженерів, магістрів, аспірантів і наукових працівників, які проводять дослідження та застосовують діелектрики на практиці.

**УДК 537.226(075.8)
ББК 22.379**

ISBN 978-966-622-709-2

© Ю. М. Поплавко, 2015
© НТУУ «КПІ» (ФЕЛ), 2015

ЗМІСТ

Передмова	7
1. Загальна характеристика діелектриків.....	10
1.1. Дія на діелектрик електричного поля.....	14
1.2. Вплив магнітного поля, механічних напружень і температури ...	19
1.3. Оптичні ефекти у діелектриках.....	25
1.4. Природа зв'язків атомів у твердих діелектриках	31
1.5. Порівняння діелектриків з металами і напівпровідниками	43
1.6. Симетрія кристалів	53
1.7. Класифікація кристалів за симетрією структури.....	59
Узагальнення	70
Контрольні запитання	74
2. Електропровідність діелектриків	76
2.1. Основні співвідношення	76
2.2. Класифікація носіїв заряду і механізмів перенесення заряду	80
2.3. Іонна електропровідність діелектриків	86
2.4. Електронна і поляронна електропровідність	98
2.5. Провідність діелектриків з неупорядкованою структурою	105
2.6. Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду	111
2.7. Частотна залежність провідності	118
Узагальнення	123
Контрольні запитання	125
3. Фізичні механізми поляризації діелектриків	126
3.1. Макроскопічний розгляд поляризації діелектриків	126
3.2. Класифікація механізмів електричної поляризації	136
3.3. Особливості деформаційної поляризації.....	147
3.4. Оптичні ефекти у діелектриках.....	165
3.5. Особливості релаксаційної поляризації	175

3.6. Рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца	193
3.7. Особливості міграційної поляризації.	203
Узагальнення	206
Контрольні запитання	210
4. Динаміка встановлення різних механізмів поляризації.....	212
4.1. Динамічні властивості релаксаційної поляризації	213
4.2. Динамічні властивості електронної поляризації	217
4.3. Поляризація іонних кристалів.....	220
4.4. Параелектрики	234
4.5. Термостабільні діелектрики з високою проникністю	243
4.6. Поляризація напівпровідників та інтегрованих у них плівок	247
4.7. Залишкова поляризація електретів	250
4.8. Термостимульована деполяризація	257
Узагальнення	259
Контрольні запитання	263
5. Діелектричні втрати і діелектрична спектроскопія.....	264
5.1. Тангенс кута діелектричних втрат	264
5.2. Фізичні механізми діелектричних втрат	266
5.3. Діелектрична спектроскопія.....	274
5.4. Діелектричні параметри неоднорідних діелектриків	281
Узагальнення	285
Контрольні запитання	287
6. Електромеханічні властивості діелектриків	288
6.1. Тензор механічних напружень	289
6.2. Тензор механічних деформацій	294
6.3. Пружні жорсткість і піддатливість	297
6.4. Пружні хвилі у діелектричних кристалах	303
6.5. П'єзоелектричний ефект.....	311
6.6. Обернений п'єзоелектричний ефект.....	325
6.7. Електрострикція	336

Узагальнення	347
Контрольні запитання	350
7. Електротеплові властивості діелектриків	351
7.1. Основні термодинамічні співвідношення	351
7.2. Теплове розширення діелектриків	354
7.3. Теплоємність діелектриків	363
7.4. Теплопровідність діелектриків	373
7.5. Поляризація піроелектриків	381
7.6. Електрокалоричний діелектричний внесок $\varepsilon_{ЕК}$	390
Узагальнення	396
Контрольні запитання	400
8. Природа спонтанної поляризації	401
8.1. Електричні, механічні й теплові ефекти у полярних кристалах	402
8.2. Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей.....	407
8.3. Фізичні основи сегнетоелектрики	415
8.4. Антисегнетоелектрики і сегнетоеластики.....	427
8.5. Нелінійність сегнетоелектриків і параелектриків	433
Узагальнення	441
Контрольні запитання	442
9. Фазові переходи.....	444
9.1. Фазові переходи першого і другого роду.....	445
9.2. Фізичний зміст параметра порядку	451
9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей.....	454
9.4. Морфотропні фазові переходи.....	462
9.5. Розмиті фазові переходи	464
9.6. Фазові переходи з аномалією електропровідності	470
9.7. Фазові переходи у рідких кристалах	485
Узагальнення	491
Контрольні запитання	494

10. Електрична міцність діелектриків.....	495
10.1. Основні закономірності електричного пробою	495
10.2. Пробій газів	500
10.3. Електричний пробій рідких діелектриків.....	510
10.4. Електронний пробій кристалів	516
10.5. Електротепловий пробій твердих діелектриків	525
10.6. Електродеградація (старіння) діелектриків	530
10.7. Радіаційна стійкість діелектриків	538
Узагальнення	543
Контрольні запитання	547
Післямова	548
Список літератури	565

ПЕРЕДМОВА

Діелектрики посідають важливе місце не тільки в сучасній електротехніці та енергетиці, але й у радіоелектроніці й інформаційних технологіях. Використання електронної та електротехнічної апаратури в Арктиці й тропіках, на космічних і підводних кораблях, розвиток обчислювальної техніки та мініатюризація апаратури, будівництво потужних теплових, атомних і гідроелектростанцій і високовольтних наддалеких ліній електропередачі висувають нові вимоги до діелектриків і стимулюють розвиток науково-технічних розробок у галузі фізики діелектриків, відіграючи при цьому роль не лише електроізолювальної частини різних елементів, конструкцій або апаратів, але й активних елементів електронних і електричних схем.

Синонімом терміна «діелектрик» донедавна вважали слово «ізолятор», тобто речовину, що фактично не проводить постійного електричного струму. Багато років найважливішими властивостями діелектриків вважали саме їх електроізоляційні властивості: ізолятори повинні мати мінімальні значення електропровідності й діелектричних втрат, а також максимальне значення електричної міцності – здатності зберігати електроізоляційні властивості під дією високої електричної напруги. Натепер електрична ізоляція має також зберігати властивості у широкому температурному інтервалі, в умовах підвищеної вологості, під впливом змінних механічних навантажень (вібрацій), за певних умов – під впливом радіоактивних випромінювань і хімічно агресивних середовищ. Таким чином, вимоги до електроізоляційних властивостей діелектриків для багатьох сучасних технічних застосувань значно зросли.

Водночас для сучасної техніки важливого значення набули такі властивості твердих і рідких непровідників електрики, які дозволяють використовувати їх для *перетворення енергії та інформації*. Наприклад, *п'єзоелектрики*, що перетворюють механічну енергію в електричну й навпаки, застосовують у п'єзофільтрах, випромінювачах ультразвуку, п'єзотрансформаторах і п'єзодвигунах; *піроелектрики*, які перетворюють теплову енергію в електричну, – в чутливих приймачах випромінювань, тепловізорах та інших приладах. Нелінійні властивості *сегнетоелектриків*

і *параелектриків*, постійні електричні поля, створені *електретами*, висока оптична активність *рідких кристалів* дають змогу використовувати такі активні діелектрики для модуляції, детектування, підсилення, реєстрації, запам'ятовування, відображення та інших видів перетворення електричних і оптичних сигналів, які несуть інформацію. З огляду на це в сучасній фізиці діелектриків (на відміну від ранньої монографічної та навчальної літератури з фізики діелектриків) необхідно не тільки досліджувати й оцінювати властивості діелектриків з погляду їх електроізоляційних характеристик, але й урахувати можливості перетворення діелектриком електричних, оптичних, механічних і теплових впливів.

Історично діелектрики вперше застосовано в електричному конденсаторі – лейденській банці (1746 р.), в якій накопичували і зберігали порівняно високі заряди близько мікрокулона, завдяки цій банці вдалося штучним способом отримати електричну іскру. Термін «діелектрик» уперше запропонував Фарадей (1837 р.) для позначення середовища, в яке проникає електростатичне поле (на відміну від металів, які екранують це поле), а основну характеристику такого середовища назвав діелектричною проникністю (ϵ). Максвелл (1860 р.) показав зв'язок коефіцієнта оптичного заломлення n з діелектричною проникністю: $\epsilon = n^2$. У дослідження діелектриків великий внесок зробили Клаузіус (1879 р.) і Друде (1897 р.). Однак початок *фізики діелектриків* як окремої науки поклав Дебай (1912 р.), ввівши поняття «дипольний момент». У СРСР фізика діелектриків розвивалася завдяки працям В. А. Іоффе, Н. П. Богородицького, Г. А. Смоленського, Г. І. Сканаві, А. А. Воробйова, Б. М. Тарєєва та ін.

Цей підручник написано на основі попередніх навчальних посібників автора (1980, 1990 та 2007 рр. видання) і курсу лекцій, які він читає протягом багатьох років у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» для студентів спеціальностей «Мікроелектроніка», «Наноелектроніка» та «Прикладна фізика». Підручник відповідає навчальній програмі вищої школи для зазначених спеціальностей.

Автор урахував сучасні досягнення в галузі дослідження і технічного застосування діелектриків, значну увагу приділивши новим фізичним

явищам у діелектриках, нелінійним властивостям діелектриків, фазовим переходам у цих речовинах, дисперсії діелектричної проникності (це явище використовують для дослідження діелектриків як метод діелектричної спектроскопії). Частину з розглянутих у підручнику питань раніше у навчальній літературі не висвітлювали, а низка фізичних моделей, трактувань і математичних висновків є оригінальними. Відповідно до сучасної тенденції курс «Фізика діелектриків» значною мірою наближено до курсу «Фізика напівпровідників». Автор фактично розглядає такі *діелектричні властивості* напівпровідників та діелектриків: електричну поляризацію, діелектричні втрати, електричний пробій, фононні спектри, фазові переходи, зокрема фазові перетворення діелектриків і напівпровідників у метали й надпровідники.

Логічна побудова курсу фізики діелектриків у цьому підручнику залишається традиційною. Перший розділ відіграє роль загального огляду, потім викладено макро- та мікроскопічні теорії електропровідності, поляризації, діелектричного поглинання і пробою. Вперше окремо розглянуто електромеханічні й електротеплові властивості діелектриків, описано фазові переходи в діелектриках.

Список джерел наведено в кінці підручника у вигляді основної та додаткової літератури.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДІЕЛЕКТРИКІВ

Діелектрики, до яких належать більшість кристалів, майже всі рідкі та аморфні речовини і всі гази, мають різну структуру. Основною фізичною властивістю, що об'єднує такі речовини, є їх особлива поведінка в електричному полі: в діелектриках відбувається обмежене у просторі зміщення електричних зарядів – *поляризація*, але без їх *переміщення* крізь речовину – *електропровідність*.

Властивості газів, рідин, аморфних речовин і кристалів настільки відмінні, що їх вивчають у різних розділах фізики, тому зберегти єдиний підхід до їх дослідження у фізиці діелектриків виявляється нелегким завданням. Для його вирішення слід виокремити ті найважливіші ознаки, які характеризують речовину як діелектрик.

Відомо, що вивчаючи будь-яку речовину, її властивості можна умовно розділити на три основні класи: механічні, теплові та електричні (магнітні явища у діелектриках не відіграють важливої ролі, а оптичні властивості зумовлені електричними). До *механічних* властивостей, що відображають внутрішні зв'язки між молекулами й атомами речовини, належать пружність, міцність, твердість і в'язкість; до *теплових*, зумовлених внутрішньою енергією руху молекул, атомів та електронів, – теплове розширення, теплоємність і теплопровідність; до *електричних*, зумовлених переміщенням електричних зарядів у речовині, – переважно електропровідність і поляризація.

У фізиці діелектриків з усього розмаїття властивостей газів, рідин, аморфних речовин і кристалів вирізняють передусім їх електричні властивості, а механічні й теплові розглядають лише остільки, оскільки вони зумовлені електричними властивостями або технічними застосуваннями певного діелектрика. У фізиці діелектриків з електричних властивостей діелектриків, окрім *поляризації* та *електропровідності*, детально вивчають *діелектричні втрати* (процеси поглинання діелектриками електричної енергії), *електричне старіння* (змінювання властивостей діелектриків із часом у зовнішньому електричному полі), а також *електричний пробій*

(втрата діелектриком ізоляційних властивостей у сильному електричному полі та його перетворення в електропровідну речовину).

Слід зауважити, що, крім названих суто електричних властивостей, у сучасній фізиці й техніці значну увагу приділяють явищам, які поєднують електричні, механічні й теплові властивості діелектриків та відбуваються здебільшого у кристалах і рідинних кристалах. Наприклад, зв'язок електричних та механічних властивостей діелектриків найбільш яскраво проявляється в п'єзоелектриках, а зв'язок електричних і теплових – у піроелектриках. *Електрооптичні* явища й фотоефект характеризують зв'язок електричних і оптичних властивостей діелектриків; *гальваномагнітні* явища – електричні й магнітні властивості деяких кристалів тощо. Отже, фізичні явища в діелектриках можуть бути достатньо складними і різноманітними.

Різні електричні, теплові та механічні властивості діелектриків варто класифікувати на *оборотні* та *необоротні*. У разі оборотних явищ після усунення причини, яка їх зумовила, первинний стан речовини повністю відновлюється. Прикладом електричних оборотних властивостей може бути поляризація діелектриків, теплових – теплоємність, а механічних – пружна деформація.

У разі необоротних явищ наслідки певного впливу залишаються й після усунення причини, яка їх зумовила: з електричних властивостей діелектриків – це діелектричні втрати, старіння і пробій, із теплових – плавлення або випаровування під час нагрівання, а з механічних – розрив під час розтягування або руйнування під час стиснення.

За певних умов, досліджуючи діелектрики, слід виокремити також явище *перенесення* – фактичне переміщення речовини або енергії. Наприклад, електропровідність – це перенесення електричного заряду, теплопровідність – теплової енергії, а пластична деформація – необоротне механічне перенесення речовини.

З-поміж великої кількості властивостей діелектриків необхідно виокремити їх головну властивість, що показує особливу поведінку діелектриків як в електричному полі, так і під час інших зовнішніх впливів, – поляризацію. Для більш глибокого розуміння цього явища порівнюємо

поляризацію з електропровідністю, тому що й електропровідність, і поляризація виникають під час увімкнення зовнішнього електричного поля одночасно.

З макроскопічних уявлень про ці явища випливає, що струм електропровідності змінюється у фазі з електричним полем та існує весь час, поки діє поле. Водночас під час поляризації виникають струми зміщення, зсунуті за фазою на $\pi/2$ відносно синусоїдального електричного поля, причому струм зміщення виникає тільки у разі зміни електричного поля, його немає за незмінної напруги.

Мікроскопічні відмінності обох механізмів полягають у тому, що електропровідність належить до явищ перенесення, тоді як поляризація (за поодинокими винятками) є оборотною властивістю діелектриків; зі структурою діелектриків, за якої утруднено появу вільних носіїв електричних зарядів, наявність яких зумовлює електропровідність речовини. Саме з огляду на це в зовнішньому електричному полі в діелектриках переважає зміщення зв'язаних електричних зарядів на невелику відстань, тобто електрична поляризація, в якій беруть участь усі складові діелектрика, що змінюють своє розміщення (зазвичай зміщуються на дуже невелику відстань), тоді як до появи електропровідності приводять лише деякі з заряджених частинок – ті, що є порівняно вільними і можуть переносити через діелектрик електричні заряди.

Дві найважливіші особливості діелектриків – здатність до поляризації та мала електропровідність – значною мірою взаємозумовлені. Наприклад, *іонна провідність* у рідких діелектриках тим вища, чим більша їх поляризованість (тобто їх діелектрична проникність), оскільки згідно із законом Кулона діелектрична проникність послаблює сили взаємного притягання зарядів і тим самим підвищує ймовірність дисоціації молекул на іони. З огляду на це полярні рідини, зокрема вода, можна віднести швидше до іонних напівпровідників, ніж до ізоляторів.

Зовсім інший взаємозв'язок електропровідності й поляризованості спостерігається в діелектричних кристалах з *електронною провідністю*. Низька концентрація вільних носіїв заряду в діелектриках призводить до того, що в них може існувати електростатичне поле, що й зумовлює поля-

ризацію, крім того, здатність до поляризації приводить до того, що електрони провідності, які з'являються в діелектрику з різних причин у порівняно невеликій кількості, переходять у стан з малою рухливістю, тому що електрони поляризують своїм полем деяку ділянку навколишнього діелектрика і змушені переміщатися під дією електричного поля разом із цією ділянкою (*полярон*). Рухливість носіїв заряду в цьому разі зменшується у десятки разів, унаслідок чого навіть та невисока концентрація «вільних» електронів, яка виникає в діелектрику за рахунок термічної активації домішок, не може спричинити помітної електронної провідності, оскільки в діелектрику виникає локальна поляризація, яка «утруднює» переміщення носіїв заряду. Явище поляризації, у свою чергу, можливе саме тому, що в діелектрику мало вільних електронів і вони мають надзвичайно низьку рухливість, так що вони не можуть екранувати електричне поле, яке приводить до поляризації. У провідниках електричне поле екранується вільними носіями заряду, і поляризація за цих умов неможлива; наприклад, у металах радіус екранування майже дорівнює міжатомній відстані. Таким чином, у діелектриках виникає порівняно стійкий стан з надзвичайно малою електронною провідністю.

Цю стійкість можна усунути нагріванням до високих температур або радіаційним опроміненням діелектриків потоками високої інтенсивності – в обох випадках носії заряду генеруються у великій концентрації й діелектрик перетворюється на провідник. Сталий непровідний стан діелектрика за нормальних умов можна порушити також сильним електричним полем, коли швидкість електронів, які рухаються під дією поля, стає настільки великою, що поляризація «не встигає» їх захопити і надати «малорухливого» стану. Швидкі електрони зумовлюють ударну іонізацію: концентрація носіїв заряду в діелектрику стрімко зростає, що, зрештою, призводить до електричного пробоя, а ізолятор перетворюється у провідник.

Слід зазначити, що в деяких діелектриках стійкість непровідного стану можна порушити навіть у слабких електричних полях і без сильного розігрівання або опромінення. Порівняно невелика зміна зовнішніх умов – тиску, температури, магнітного або електричного поля – приводить

у такому винятковому випадку до стрибкоподібного (на п'ять чи десять порядків за значенням) зростання електронної провідності й перетворення ізолятора на провідник. На відміну від пробою або перегрівання, ці перетворення є оборотними. Такі явища спостерігали під час експериментів, наприклад, в оксидах ванадію, оксидах перехідних металів, а також у полімерних з'єднаннях типу TTF-TCNQ, і їх називають «фазовими переходами типу діелектрик–метал». Різке підвищення електронної провідності в діелектриках і широкозонних напівпровідниках іноді відбувається у сильних електричних полях через струми, обмежені просторовим зарядом. Ці явища, на відміну від пробою, є оборотними.

Щоб описати основні фізичні явища у діелектриках, необхідно простежити, як змінюються їх властивості під дією різних зовнішніх впливів. Передусім становить інтерес зміна властивостей діелектриків під впливом на них електричного поля (підрозд. 1.2), а потім – вплив на діелектрики магнітного поля, механічних напружень, а також температури й освітлення (підрозд. 1.3 і 1.4).

Багато явищ, значущих для фізики діелектриків і важливих для їх технічних застосувань, виникають під час *спільного впливу* на діелектрики декількох факторів, наприклад у разі одночасного впливу електричного поля та освітлення чи електричного поля й нагрівання діелектрика. Деякі явища, що виникають за таких умов, характерні тільки для діелектриків, тоді як інші можуть відбуватися і в напівпровідниках або навіть у металах. На підставі такого підходу до вивчення основних фізичних явищ у діелектриках можна простежити різні ознаки подібності або відмінності в ряді «діелектрик–напівпровідник–метал».

1.1. Дія на діелектрик електричного поля

Прикладення до діелектрика електричного поля (символічно показане на рис. 1.1) призводить до кількох оборотних та необоротних фізичних явищ – не тільки електричних, але й механічних і теплових.

З електричних явищ передусім слід виокремити поляризацію, внаслідок якої *електрична індукція* D (або електричне зміщення) у діелектриках

стає більшою, ніж індукція у вакуумі. Насправді, якщо у просторі між металевими електродами діелектрику немає (вакуум), то електрична індукція $D = \epsilon_0 E$, де параметр $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м називають *електричною сталою*, що характеризує абсолютну діелектричну проникність вакууму й у СІ узгоджує розмірності D та E (Ф – *фарада* – одиниця електричної ємності, Ф = Кл/В). Якщо між електродами помістити діелектрик, то в ньому позитивні й негативні заряди атомів і молекул *змістяться* один відносно одного, тобто відбувається поляризація, внаслідок чого виникає сумарний електричний момент.

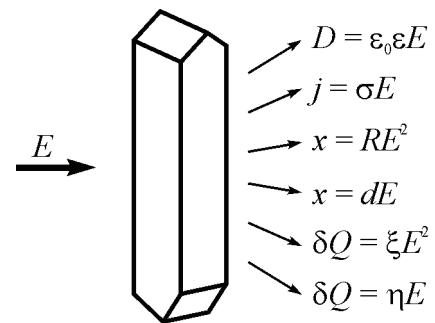


Рис. 1.1. Електричні, механічні й теплові ефекти, що виникають під впливом на діелектрик електричного поля E

Питомий електричний момент (момент, віднесений до об'єму поляризованого діелектрика) називають *поляризованістю* P , значення якої тим вище, чим більша напруженість електричного поля (рис. 1.2), тому в діелектрику електрична індукція набуває вигляду $D = \epsilon_0 E + P$.

Здатність діелектрика до поляризації в зовнішньому електричному полі характеризують за відносною діелектричною проникністю ϵ , яка показує, у скільки разів електрична індукція в діелектрику більша, ніж у вакуумі: $D = \epsilon_0 \epsilon E$ (рис. 1.1). Треба, однак, зауважити, що у сильних електричних полях можна спостерігати відхилення від зазначеної лінійної залежності $D(E)$ (рис. 1.2). Така *нелінійність поляризації* діелектрика тим вища, чим більша його діелектрична проникність, котра в цьому разі залежить від значення електричного поля: $\epsilon = \epsilon(E)$.

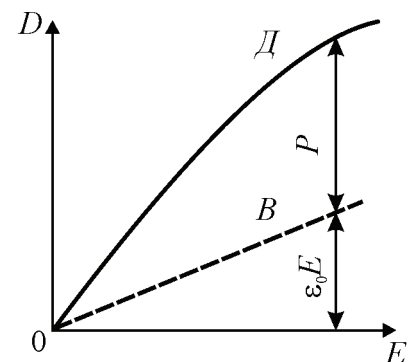


Рис. 1.2. Залежність електричної індукції від напруженості електричного поля під час поляризації діелектрика (D) порівняно з вакуумом (B)

На процеси поляризації діелектриків зазвичай впливає зміна температури, внаслідок чого ϵ залежить від температури: $\epsilon = \epsilon(T)$. Окрім того,

у разі змінної у часі електричної напруги діелектрична проникність може змінюватися з частотою, тобто $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Таким чином, цей найважливіший для діелектриків параметр за певних умов стає складною функцією зовнішніх впливів: $\varepsilon = \varepsilon(\omega, E, T)$.

Другим за значущістю явищем, що виникає в діелектриках під дією на них електричного поля, є електропровідність. Якщо електричне поле невелике, то густина електричного струму, згідно із законом Ома, пропорційна напрузі: $j = \sigma E$, де σ – питома об'ємна провідність (рис. 1.1). Однак у сильних електричних полях закон Ома в діелектриках порушується, внаслідок чого виникає *нелінійність електропровідності* (рис. 1.3), так що $\sigma = \sigma(E)$.

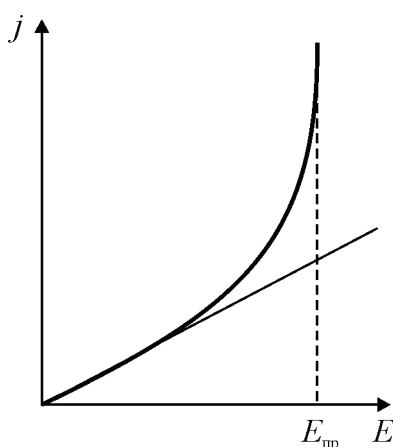


Рис. 1.3. Залежність густини струму j від напруженості електричного поля E

Підвищення провідності діелектриків у сильному електричному полі відіграє визначальну роль у порушенні їх *електричної міцності* – стійкого стану з малою і незмінною в часі електропровідністю. У сильному електричному полі зростання провідності зі збільшенням напруги може стати настільки великим, що виникне *електричний пробій*. Перед пробоем різко зростає електронний струм через *ударну іонізацію*, за якої рухомі в полі електрони набувають енергії,

достатньої для генерації нових електронів під час їх зіткнення з молекулами або атомами.

Провідність діелектриків залежить від температури, тому що тепловий рух атомів і молекул приводить до активації нових вільних носіїв заряду, $\sigma = \sigma(T)$. У більшості діелектриків спостерігається також частотна залежність провідності $\sigma = \sigma(\omega)$, якої може не бути лише тоді, коли струм переносять «зонні» електрони – майже безінерційні частинки з високою рухливістю. Проте в діелектриках електронна провідність здебільшого має стрибкоподібний (поляронний) характер, коли носії заряду мають більшу ефективну масу і низьку мобільність. У разі іонної електропровідності й перенесення заряду мікрочастинками (моліонами) висока інерційність но-

сіїв заряду i , як наслідок, частотна залежність електропровідності стають дуже помітними.

Отже, питома об'ємна провідність діелектриків, як і діелектрична проникність, залежить не лише від температури, але й від напруженості та частоти поля: $\sigma = \sigma(\omega, E, T)$.

Розглянемо механічні (пружні) ефекти, що виникають під дією електричного поля, прикладеного до діелектрика. В усіх діелектриках у зовнішньому полі виникає *електрострикція* (рис. 1.4) внаслідок механічного зміщення електричних зарядів, що призводить до поляризації. Таким чином, електричне поле зумовлює механічну деформацію діелектрика ($x = RE^2$), тобто ефект електрострикції стає електромеханічним.

Квадратична залежність деформації від поля означає, що, по-перше, знак деформації x не змінюється зі зміною знака електричного поля. Майже в усіх діелектриках у напрямку прикладеного поля $x > 0$, тобто вплив електричного поля приводить до розтягнення діелектрика вздовж дії поля (відповідно, у поперечному до поля напрямку виникає стиснення). По-друге, квадратичність електрострикції зумовлює нехтовно мале значення самого ефекту, який помітно проявляється лише у дуже сильних електричних полях. Таким чином, фізична природа явища електрострикції така сама, що і поляризації – це пружне зміщення електричних зарядів у електричному полі, яке призводить не лише до появи електричного моменту, але й до деформації поляризованого діелектрика. Електрострикція, як і поляризація, є оборотним ефектом, але, на відміну від поляризації, яка у слабких полях завжди лінійна, електрострикція являє собою *квадратичний ефект*.

У деяких твердих діелектриках (які мають нецентросиметричну структуру), крім квадратичного електромеханічного ефекту, виникає ще й лінійний ефект, коли деформація діелектрика пропорційна першому ступеню електричного поля: $x = dE$ (рис. 1.1). Як бачимо з рис. 1.4, знак

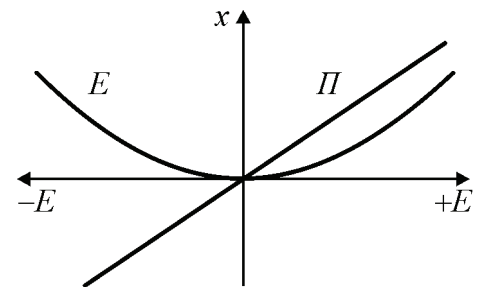


Рис. 1.4. П'єзоефект (П) та електрострикція (E)

механічної деформації діелектрика x у цьому разі змінюється зі зміною полярності електричної напруги E , причому навіть у досить слабких полях значення x може бути високим. Це явище називають *оберненим п'єзоефектом*. Прямий п'єзоефект полягає у появі поляризації під час механічного стиснення або розтягання деяких кристалів-діелектриків (*п'єзоелектриків*). Так само, як у разі електрострикції п'єзоефект є оборотним явищем.

Загалом деформація діелектрика під час дії на нього електричного поля може складатися як із лінійної, так і з квадратичної частини: $x = dE + RE^2$. Лінійна частина, зумовлена оберненим п'єзоефектом, наявна лише у твердих діелектриках із нецентросиметричною структурою і помітно проявляється навіть у слабких електричних полях. Квадратичний ефект проявляється у всіх діелектриках, але у слабких електричних полях він майже непомітний (за винятком сегнетоелектриків). Коефіцієнт d називають п'єзомодулем, а R – коефіцієнтом електрострикції.

Дія поля E на діелектрики, крім електричних і механічних «відгуків», приводить до *теплових ефектів*. На рис. 1.1 рівняння $\delta Q = \xi E^2$ показує ще один квадратичний за полем ефект – діелектричні втрати, що характеризують незворотний перехід електричної енергії в теплову. У змінних електричних полях втрати в діелектриках зумовлені, переважно, інерційністю порівняно повільних видів поляризації, а також втратами на електропровідність. У постійному полі втрати спричинено тільки електропровідністю (джоулева теплота). Як поляризаційні втрати, так і електропровідність пропорційні квадрату напруженості електричного поля.

Проте у кристалах-піроелектриках можливий не тільки квадратичний, але й лінійний електротепловий ефект, коли $\delta Q = \eta E$, тобто залежно від полярності електричного поля можливе як нагрівання, так і *охолодження* діелектрика у прикладеному ззовні електричному полі. Цей ефект називають електрокалоричним, а параметр η – електрокалоричним коефіцієнтом.

Деякі фізичні явища, що виникають у діелектриках під час впливу на них електричного поля, проявляються яскраво і характерні тільки для діелектриків (поляризація), а інші ефекти виражені в діелектриках слабше,

але можливі в усіх речовинах (електропровідність). Одні з названих явищ відбуваються в усіх діелектриках (поляризація, електропровідність, діелектричні втрати, електрострикція), а інші можливі лише у кристалах із особливою структурою (п'єзоефект, електрокалоричний ефект).

1.2. Вплив магнітного поля, механічних напружень і температури

Напруженість магнітного поля H приводить до намагнічування діелектриків – до появи в них магнітної індукції B (рис. 1.5) і деяких інших ефектів. Більшість діелектриків, за винятком широкозонних кристалів-феритів, є діамагнетиками або парамагнетиками, тоді залежність B від H навіть у сильних магнітних полях майже не відрізняється від лінійної: $B = \mu_0 \mu H$, де μ_0 – магнітна стала, або абсолютна магнітна проникність вакууму $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ Н/А²; μ – відносна магнітна проникність, яку зазвичай називають просто магнітною проникністю.

За формальною аналогією з електричними векторами ($D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$; $P = \epsilon_0 \chi E$, де D – електрична індукція; E – електричне поле; P – електрична поляризація; ϵ – діелектрична проникність; χ – діелектрична сприйнятливість) магнітні вектори споріднюють матеріальні тен-

зори другого рангу – магнітну проникність μ і магнітну сприйнятливість κ : $B = \mu_0 \mu H = \mu_0 H + M$, де $M = \mu_0 \kappa H$; $\mu = 1 + \kappa$. Як магнітна проникність, так і магнітна сприйнятливість – відносні величини, тобто безрозмірні. У вакуумі відносна магнітна проникність $\mu = 1$, оскільки без речовини магнітна сприйнятливість $\kappa = 0$, так само відносна діелектрична проникність вакууму $\epsilon = 1$ і діелектрична сприйнятливість без речовини $\chi = 0$.

Відповідно до закону електромагнітної індукції зовнішнє магнітне поле *завжди* створює в речовині такий індукційний мікроскопічний електричний струм, магнітне поле якого напрямлене *проти* початкового поля.

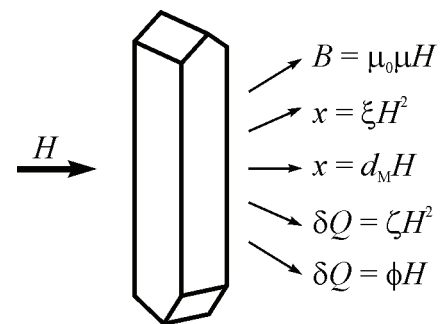


Рис. 1.5. Різні явища під час впливу на діелектрик магнітного поля

У такий спосіб у речовині завжди виникає створюваний зовнішнім полем магнітний момент, напрямлений протилежно зовнішньому полю. Фарадей назвав цей ефект **діамагнетизмом** (префікс «діа-» означає «розбіжність» силових ліній магнітного поля). Магнітне поле прагне обгинати діамагнетик (рис. 1.6, а), тому він *відштовхується від будь-яких полюсів постійного магніту* і виштовхується з неоднорідного магнітного поля (однак з невеликою силою, оскільки ефект зазвичай слабкий).

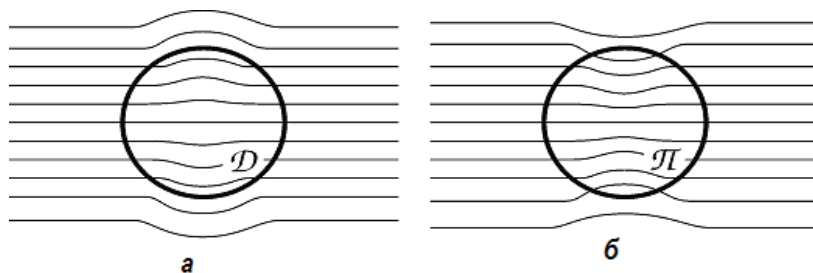


Рис. 1.6. Поведінка діамагнетика D (а) і парамагнетика π (б) у магнітному полі

Є речовини, в яких атоми стабільно мають відмінний від нуля магнітний момент (або спіновий, або орбітальний, або обидва), тоді зовнішнє магнітне поле прагнучиме орієнтувати ці моменти *вздовж* свого напрямку, в результаті чого виникне паралельний рівнобіжний зовнішньому полю магнітний момент, названий Фарадеєм **парамагнітним** (префікс «пара-» означає «узгодженість» індукованого магнетизму із силовими лініями магнітного поля, що мають у парамагнетику більшу густину, ніж у вакуумі). Магнітне поле немовби «втягується» у парамагнетик (рис. 1.6, б), який *притягується до будь-якого полюса постійного магніту*. Оскільки явище діамагнетизму існує завжди, то таке притягання свідчить про перевагу парамагнетизму перед діамагнетизмом у більшості тих речовин, в яких спостерігаються обидва ефекти.

Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля ($M = \mu_0 k H$) для деяких типових випадків показано на рис. 1.7. Індукований у речовині зовнішнім полем магнітний момент може бути як додатним, так і від'ємним. Залежність індукованої магнітним полем намагніченості діамагнетиків і парамагнетиків від H подано на рис. 1.7, а. Для отримання помітного ефекту намагнічування в цих слабких магнетиках потрібні дуже великі поля (сотні ерстедів, Е).

На магнітні властивості речовини можуть також істотно впливати *внутрішні взаємодії* (як електричної, так і магнітної природи) між частинками – носіями магнітного моменту (атомами, іонами, молекулами). Завдяки цим взаємодіям іноді стає енергетично вигіднішою така ситуація, за якої у речовині виникає *мимовільна* (спонтанна, тобто без дії зовнішнього магнітного поля) впорядкованість в орієнтації магнітних моментів частинок – атомний магнітний порядок. За таких умов зазвичай виникає *сильний магнетизм*.

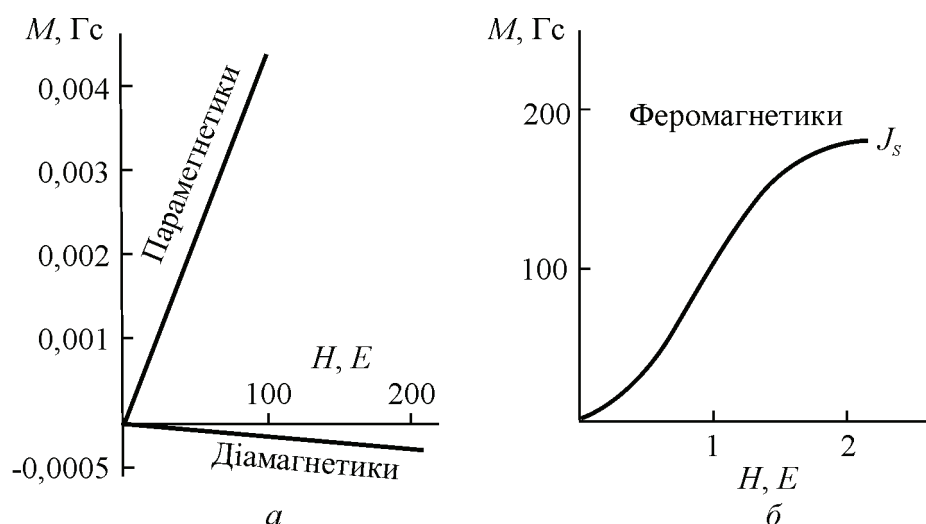


Рис. 1.7. Залежність індукованого магнітного моменту M від прикладеного зовні магнітного поля:
 a – діамагнетики і парамагнетики; $б$ – феромагнетики

Тільки в сильних магнетиках (феромагнетиках і феримагнетиках) значення μ велике, а в інших, слабомагнітних, речовинах $\mu \sim 1$, причому в діамагнетиках $\mu < 1$, а в парамагнетиках $\mu > 1$. Слід зауважити, що більшість феромагнетиків, у яких $\mu \gg 1$, належить до металів.

У магнітодіелектриках (сумішах феромагнетиків і діелектриків) та у феритах (феримагнетиках) магнітна проникність підвищена і залежить від температури, напруженості й частоти магнітного поля: $\mu = \mu(T, H, \omega)$. У слабомагнітних діелектриках μ змінюється залежно від цих параметрів несуттєво, тобто магнітними властивостями більшості діелектриків під час розгляду їх електричних властивостей можна нехтувати, вважаючи, що $\mu = 1$.

Проте вивчаючи мікроструктуру і вплив дефектів на властивості твердих діелектриків, широко використовують такі методи магнітної спек-

троскопії: електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний магнітний резонанс (ЯМР), подвійний електронно-ядерний резонанс (ПЕЯР).

У магнітних діелектриках (зазвичай це ферити) виникає *магніто-стрикція* (рис. 1.7), за якої деформація у полі стає пропорційною квадрату напруженості магнітного поля: $x = \xi H^2$. Цей ефект є аналогічним електро-стрикції і стає значущим тільки у сильних магнітних полях. У деяких феромагнітних діелектриках спостерігається також лінійний магнітоме-ханічний ефект, який називають п'єзомагнітним, за якого $x = d_m H$ (рис. 1.7). Для опису магнітомеханічних ефектів вводять відповідно константу магні-тострикції ξ і п'єзомагнітний модуль d_m . У неферомагнітних діелектриках ці параметри майже дорівнюють нулю.

Серед магнітних явищ у діелектриках слід виокремити магнітокало-ричний ефект $\delta Q = \phi H$ (рис. 1.7), що використовується у техніці низьких температур – кріогенній техніці. Завдяки саме цьому ефекту методом роз-магнічування парамагнітних діелектриків вдається отримувати наднизькі температури (навіть 10^{-6} К). Магнітокалоричний ефект аналогічний роз-глянутому електрокалоричному ефекту і є лінійним ефектом. Квадратич-ний магнітотепловий ефект $\delta Q = \zeta H^2$ становить магнітні втрати, і його слід урахувувати лише у сильно магнітних діелектриках.

У разі *одночасного впливу* на речовину магнітного й електричного полів можуть виникати *гальваномагнітні ефекти*, які в діелектриках, на відміну від напівпровідників, виражені слабо через малу концентрацію вільних носіїв заряду. Однак залежно від взаємної орієнтації полів E і B та симетрії кристалів можна спостерігати кілька поздовжніх і поперечних гальваномагнітних явищ. Із поперечних явищ ($E \perp B$) найбільш важливим є ефект Холла, тобто поява різниці потенціалів у напрямку, перпендикуляр-ному як E , так і B . Полярність електрорушійної сили (ЕРС) Холла зале-жить від природи носіїв заряду (електронів чи дірок), а значення її про-порційне концентрації та рухливості цих носіїв заряду. Ефект Холла лише іноді використовують для дослідження електронної провідності діелек-триків, але особливо важливий для вивчення властивостей напівпровід-ників.

Таким чином, магнітні властивості діелектриків, за деякими винятками, не є їх характерними особливостями, а магнітні методи використовують переважно для спектроскопічних досліджень діелектриків.

Механічне напруження X [Н/м²] у твердих діелектриках призводить передусім до виникнення деформації x : $x = sX$ (рис. 1.8; відносна деформація x є безрозмірною).

Пряма пропорційність x і X становить добре відомий закон Гука, який задовольняється у разі не дуже великого механічного напруження, коли механічна деформація є пружною та оборотною. Параметр s , який називають пружною піддатливістю, має розмірність [м²/Н].

Особливі властивості мають нецентросиметричні діелектрики: у них під впливом механічного напруження виникає прямий п'єзоефект – поляризованість P (із розмірністю [Кл/м²]), пропорційна до механічного напруження: $P = eX$ (рис. 1.8). Параметр e [Кл/Н] називають п'єзоелектричною константою тиску. Отже, лінійний електро-механічний ефект (п'єзоефект) може бути як прямим, так і оберненим, натомість квадратичний електромеханічний ефект (електрострикція) не має механоелектричного аналога: в діелектрику з центросиметричною структурою ніякі механічні напруження або деформації не можуть спричинити електричну поляризацію.

Відповідно у феромагнітних діелектриках можливий п'єзوماгнітний ефект $H = \psi X$, аналогічний п'єзоелектричному. В разі пружнотеплового ефекту $\delta Q = gH^2$ (рис. 1.8) унаслідок механічної деформації діелектрика змінюється його температура. Значення цього ефекту зазвичай невелике.

Із названих явищ, що виникають у діелектриках під впливом на них механічних напружень, найбільшого значення набуває п'єзоефект, який натеper широко застосовують у техніці.

Тепловий вплив на параметри діелектриків (рис. 1.9) змінює майже всі їх електричні властивості, тому що тепловий рух атомів впливає

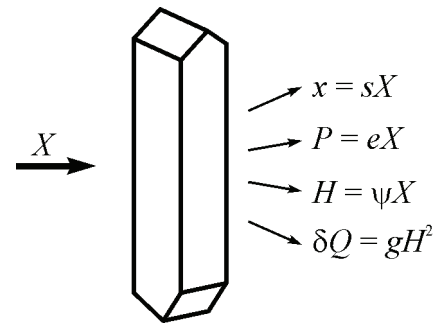


Рис. 1.8. Різні явища, що виникають під впливом на діелектрик механічного напруження

на електропровідність, на поляризацію, а також на електричне старіння і пробій.

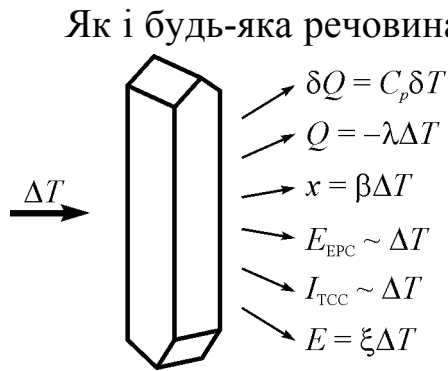


Рис. 1.9. Тепловий вплив на діелектрик;
 ΔT – зміна температури

Як і будь-яка речовина, діелектрик під час нагрівання або охолодження накопичує або віддає деяку кількість теплоти, пропорційну зміні температури: $\delta Q = C_p \delta T$, де C_p – теплоємність в умовах постійного тиску p . Неоднорідне нагрівання (або охолодження) діелектрика у разі прикладення до нього градієнта температур приводить до перенесення теплоти (явище теплопровідності): $Q = -\lambda \Delta T$, де λ – коефіцієнт теплопровідності.

Зміна температури ΔT спричиняє також термопружні явища, наприклад температурну деформацію $x = \beta \Delta T$ (або стиснення $X \sim \Delta T$), зумовлену асиметрією коливань атомів та іонів, роль якої посилюється з підвищенням інтенсивності теплових коливань атомів та молекул.

Окрім цих теплових і термопружних явищ, характерних для всіх речовин, у діелектриках за певних умов під час зміни температури виникають певні електричні явища. У зоні контакту різних діелектриків і напівпровідників може виникнути термоелектрорушійна сила $E_{ЕРС} \sim \Delta T$, значення котрої залежить від різниці температур між контактами і роботи виходу електронів. У разі високих температур можливі термоелектронна й термоіонна емісії з поверхні діелектриків. У діелектриках, які було випробувано попереднім впливом сильного електричного поля, нагрівання приводить до появи термостимульованих струмів деполаризації $I_{ТСС} \sim \Delta T$, за яких зникає залишкова поляризація, зумовлена наявністю дефектів структури і неоднорідностей.

У деяких діелектричних кристалах у разі зміни температури спостерігається піроелектричний ефект: виникає електрична напруга, полярність якої змінюється залежно від нагрівання або охолодження кристала: $E = \xi \Delta T$ (рис. 1.9). Піроелектрику пояснюють наявністю спонтанної (мимовільної) поляризованості таких кристалів. У рівноважному стані за незмінної тем-

температури електричне поле, утворене спонтанною поляризованістю, не помітне, оскільки його екранують електричні заряди, що потрапляють на поверхню діелектрика із зовнішнього середовища або за рахунок електропровідності кристала. Однак у разі зміни температури зміна спонтанної поляризованості не встигає скомпенсуватися, внаслідок чого і спостерігається піроефект.

Розглянутий у підрозд. 1.1 електрокалоричний ефект є оберненим до піроелектричного, причому обидва ці ефекти – найважливіші серед електротеплових властивостей *полярих* діелектриків. Зауважимо, що зміна температури суттєво впливає на всі фізичні властивості діелектриків (поляризацію, електропровідність, діелектричні втрати, пробивну міцність). Проте лише піроелектрики мають якісно нову властивість: появу поляризації у разі зміни температури.

1.3. Оптичні ефекти у діелектриках

Прозорість в оптичному діапазоні відрізняє діелектрики від напівпровідників і металів: на межі вакуум–діелектрик світло лише частково відбивається від поверхні діелектрика і проникає в нього, заломлюючись і змінюючи швидкість у n разів ($n = (\epsilon\mu)^{1/2}$ – коефіцієнт заломлення). З огляду на це різноманітні оптичні ефекти в діелектриках стають надзвичайно важливими для їх застосування в таких сучасних галузях техніки, як оптичний зв'язок, квантова електроніка, оптоелектроніка. Деякі з цих ефектів показано на рис. 1.10.

Насамперед слід зауважити, що, незважаючи на прозорість діелектриків, частина світлової енергії в них усе ж поглинається, перетворюючись на теплоту: $\delta Q(\Phi)$ (рис. 1.10).

Ці втрати світлової енергії зумовлені тепловими флуктуаціями густини діелектрика, що супроводжуються флуктуаціями заломлення n , розсіюванням світла на них, а також розсіюванням

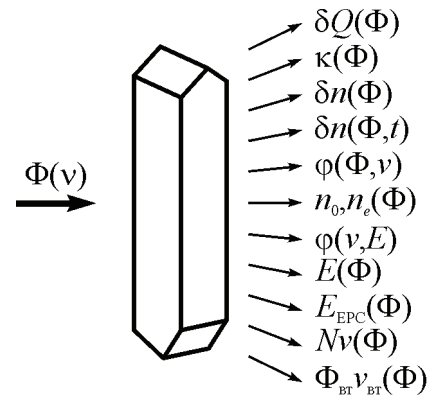


Рис. 1.10. Вплив на діелектрик світлового опромінення різної частоти $\Phi(\nu)$

світла на дефектах структури і домішках. Кількісно поглинання світла характеризує коефіцієнт κ , який у деяких діелектриках може змінюватися залежно від значення освітленості: $\kappa(\Phi)$. Природа такого ефекту, який називають *фотохромним*, складна і зазвичай спричинена фотоактивацією домішкових центрів поглинання світла, у результаті якої прозорість фотохромних діелектриків (стекло, ситалів, монокристалів, прозорої кераміки) значно змінюється залежно від інтенсивності освітлення: чим яскравіше світло, тим темнішим стає фотохромний діелектрик.

Від інтенсивності світла може змінюватися також і коефіцієнт заломлення n , тобто $\delta n = \delta n(\Phi)$. Це явище, яке називають *фоторефракцією*, зазвичай помітне тільки за дуже великої інтенсивності світла, джерелом якого служать оптичні квантові генератори – лазери. Особливий інтерес становить ефект «*фоторефракції з пам'яттю*», який виникає у кристалах зі спонтанною поляризацією, тобто у сегнетоелектриках і піроелектриках. Суть цього явища полягає у тому, що під дією світла за рахунок фотоэффекту на домішках і дефектах структури здійснюється перерозподіл електричних зарядів, унаслідок чого у кристалі змінюється внутрішня електрична поляризація та відбувається «запам'ятовування» зумовленого світлом змінювання коефіцієнта заломлення δn . У результаті цього індуковане світлом «оптичне ушкодження» може залишатися у кристалі досить тривалий час ($\delta n(\Phi, t)$), що й використовують для записування оптичної інформації, наприклад, для швидкого записування голограм в об'ємі діелектрика.

Під час освітлення *анізотропного* діелектрика (кристала) світлова хвиля зазвичай поділяється на дві компоненти – два промені, що поширюються у кристалі у різних напрямках, оскільки світло в анізотропному кристалі стає поляризованим, а у поляризованому промені електричні вектори електромагнітної хвилі – орієнтованими. Площини поляризації обох променів напрямлено взаємно перпендикулярно, а поширюються ці промені у кристалі з різною швидкістю, тому їх коефіцієнти заломлення n_o і n_e відмінні – це подвійне променезаломлення $n_o, n_e(\Phi)$ (рис. 1.10).

Коли на кристал, що не має центру симетрії, падає площинно-поляризоване світло, то в міру його поширення у товщі діелектрика площина поляризації світла повертається. Цей ефект називають *оптичною активністю*. Кут повороту площини поляризації $\phi(\Phi, \nu)$ залежить від властивостей кристала, його товщини, а також від частоти світла ν . За певних умов значення цього кута може змінюватися з увімкненням електричного поля – такий ефект називають *електрогірацією* $\phi(\nu, E)$.

Під час інтенсивного освітлення нецентросиметричних діелектриків можуть виникати й інші оптичні явища, наприклад *оптичне детектування* (або фотополаризація), за якого у діелектрику виникають електричний момент і електричне поле $E(\Phi)$, що змінюється із частотою модуляції світла (або має постійне значення, якщо інтенсивність світла постійна). Ефект фотополаризації є оберненим до лінійного електрооптичного ефекту, який розглянемо далі.

У діелектриках із неширокою забороненою зоною можливі електронно-діркові переходи під час освітлення, тому може з'являтися фотоелектрорушійна сила $E_{\text{ЕРС}}(\Phi)$ – фотоерс. У такому разі світлова енергія перетворюється в електричну, але найбільша ефективність такого перетворення досягається не в діелектриках, а в напівпровідниках, зокрема у кремнії (кремнієві сонячні батареї).

У разі дуже високої інтенсивності світла, якої можна досягти за допомогою імпульсних потужних лазерів, у діелектриках виникає *вторинне випромінювання* світлових хвиль на більш високих частотах, кратних частоті ν основного випромінювання. Цей ефект є окремим випадком діелектричної нелінійності, яка у такому разі проявляється на оптичних частотах. За такої оптичної нелінійності в діелектриках із центросиметричною структурою виникають *непарні* світлові гармоніки (із частотою $3\nu, 5\nu, \dots$), а в нецентросиметричних кристалах – *парні* гармоніки вторинного світла ($2\nu, 4\nu, \dots$), за узагальненням: $N\nu(\Phi)$. Інтенсивність світла швидко спадає з підвищенням частоти. Найбільшою інтенсивністю, що має практичне значення для *нелінійної оптики*, є друга гармоніка світла, тому основними матеріалами для нелінійної оптики стають сегнето-

електричні та п'єзоелектричні кристали, структура яких не має центру симетрії.

Частота світла, яке поширюється в діелектрику, може змінюватися також і за рахунок лінійного ефекту, який називають *комбінаційним розсіюванням*. У кристалах коливання кристалічної ґратки (фонони), що мають нижчу частоту ($f \approx 10^{13}$ Гц) порівняно із частотою світла ($\nu \approx 10^{15}$ Гц), змінюють густину структури, впливаючи тим самим на оптичний коефіцієнт заломлення $n(f)$. У результаті цього розсіяне кристалом світло містить, окрім інтенсивної основної компоненти випромінювання із частотою ν , більш слабкі, але чітко виражені компоненти із частотами $(\nu + f)$ і $(\nu - f)$ – стоксову й антистоксову компоненти. За досить високої інтенсивності світла з'являються й інші комбінаційні частоти. Цей ефект комбінаційного розсіювання світла широко використовують у сучасній фізиці для вивчення динамічних і структурних властивостей діелектриків.

Частота «вторинного світла» змінюється також і в разі *люмінесценції*. Це явище зумовлене наявністю у діелектрику домішкових центрів, що поглинають кванти світла – фотони – із частотою ν , що призводить до порушення нестационарних станів і до вторинного випромінювання світла на частоті $\nu_{\text{вт}} < \nu$. Наприклад, діелектрик, що поглинає невидиме ультрафіолетове випромінювання, може випромінювати світло у видимому діапазоні. Коли вторинне випромінювання відбувається безпосередньо під час опромінення кристала більш «жорсткими» електромагнітними хвилями, описане явище називають *флуоресценцією* $\Phi_{\text{вт}}\nu_{\text{вт}}(\Phi)$ (рис. 1.10); якщо із часовою затримкою – то *фосфоресценцією*. Обидва ці явища використовують у техніці.

Зі сказаного випливає, що оптичні властивості діелектриків дуже різні й за певних умов досить складні. Багато з них уже набувають технічного застосування, інші перспективні у зв'язку з розвитком лазерної техніки та оптоелектроніки – науково-технічного напрямку, основним завданням якого є використання оптичних методів для передавання, приймання та оброблення інформації.

Нові явища виникають тоді, коли на діелектрик одночасно діє не тільки світловий потік, а й електричне, механічне або магнітне поле. У разі

одночасного впливу електричного E і світлового Φ потоку (рис. 1.11) слід розрізняти два основні варіанти: коли напруженість електричного поля невелика й поле потрібне лише для дослідження певного явища, і навпаки, коли напруженість поля, яке керує оптичними властивостями діелектрика, висока.

Найбільш поширеним явищем, що виникає в діелектриках під час освітлення, слід уважати *фотоефект*, унаслідок якого електропровідність діелектриків $\sigma(\Phi)$ може зростати в тисячі й мільйони разів (зазвичай у напівпровідниках). Фотоефект виникає, якщо енергії фотонів достатньо для активації вільних носіїв заряду – електронів і дірок. На оптичних частотах у діелектриків зазвичай активується лише домішкова фотопровідність, тому що енергії фотонів недостатньо для звільнення основних носіїв заряду. Однак ефект значно посилюється у разі опромінення діелектриків ультрафіолетовими або ще більш жорсткими – рентгенівськими – променями, оскільки за таких умов у діелектриках активується власна фотопровідність.

У деяких діелектриках під час освітлення у зовнішньому електричному полі можна спостерігати фотодіелектричний ефект, тобто зміни діелектричної проникності $\varepsilon(\Phi)$. Природа його полягає у тому, що у кристалі виникають оптично збуджені стани – екситони, які призводять до додаткового механізму поляризації діелектрика і зміни його проникності.

У сильних електричних полях для техніки найбільш важливі *електрооптичні ефекти* – зміна оптичного коефіцієнта заломлення діелектрика під впливом на нього електричного поля $\delta n(E)$. Електричне поле може змінювати також оптичне поглинання діелектриків (особливо напівпровідників). Механізми електропоглинання можуть бути різними: наприклад, у рідинних кристалах поле змінює орієнтацію диполів, тому впливає на інтенсивність розсіювання світла, що проходить; в оптично прозорій сегнетокераміці електричне поле змінює доменну і фазову структури, тому прозорість цієї речовини регулюється у великих межах (контраст до

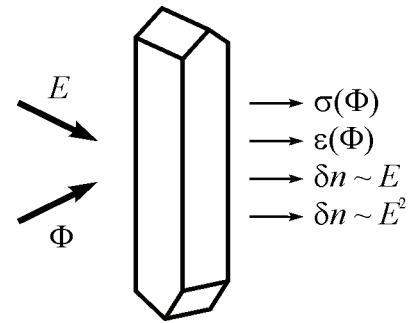


Рис. 1.11. Одночасна дія на діелектрик електричного поля і світла

1:100). На основі таких діелектриків розроблено світлові вентиля, транспаранти, панелі та інші пристрої відображення інформації. У напівпровідниках до електропоглинання приводить ефект Франца–Келдиша – зміщення краю власного поглинання у довгохвильову ділянку під дією електричного поля.

Електрооптичний ефект може бути як лінійним (ефект Погкельса), коли зміна заломлення $\delta n \sim E$, так і квадратичним (ефект Керра), за якого $\delta n \sim E^2$. Квадратичний ефект виникає у будь-яких діелектриках, тоді як лінійний електрооптичний ефект – лише в оптично анізотропних кристалах і рідинах.

Одночасний вплив на твердий діелектрик *механічного напруження і світла* дозволяє спостерігати *фотопружні* ефекти. Один із них, *п'єзооптичний ефект*, полягає у змінюванні оптичного показника заломлення під дією неоднорідної деформації кристалів. У динамічному режимі пружні звукові хвилі великої амплітуди індукують своєрідну «дифракційну ґратку» в кристалі, здатну змінювати за заданим законом напрямок поширення світлового променя лазера. Такий *акустооптичний ефект* використовують в електроніці та обчислювальній техніці.

У разі одночасного впливу *магнітного поля та освітлення* у прозорих кристалах феримагнітних діелектриків і напівпровідників з'являються різні *магнітооптичні ефекти*, з яких найбільш важливим для техніки став *ефект Фарадея* – обертання площини поляризації світлового променя у магнітному полі. Крім того, в діелектриках із підвищеною електропровідністю можливий *фотоманітний ефект*, що полягає у виникненні ЕРС під час освітлення кристала у магнітному полі.

Таким чином, під впливом на діелектрики різних полів – електричного, магнітного або механічного, а також у разі змінювання температури або освітленості, в діелектриках виникають характерні різноманітні фізичні явища, зумовлені здебільшого поляризацією. Водночас деякі з названих явищ спостерігаються у напівпровідниках і провідниках. У зв'язку з цим слід розглянути питання про принципові відмінності між цими класами речовин.

1.4. Природа зв'язків атомів у твердих діелектриках

Створення з атомів кристалічних, аморфних та інших речовин супроводжується зменшенням енергії порівняно з атомами, які не взаємодіють, при цьому мінімальній енергії відповідає певне розміщення атомів один відносно одного, якому відповідає істотний перерозподіл електронної густини. Згідно з електронною теорією валентності міжатомний зв'язок реалізується за рахунок перерозподілу електронів валентних орбіталей, у результаті чого утворюється стійка електронна конфігурація благородного газу (октет) за рахунок утворення іонів або виникають спільні для атомів електронні пари.

Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою електричної взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні сили притягання, а на малій відстані різко зростає відштовхування між частинками. Баланс між далекодійним притяганням та короткодійним відштовхуванням зумовлює основні властивості певних твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їх валентних електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називають *хімічним*.

Інакше кажучи, хімічний зв'язок – це взаємодія атомів, зумовлена перекриванням електронних хмар частинок, яке супроводжується зменшенням повної енергії системи.

Хімічний зв'язок характеризують за енергією і довжиною. Мірою міцності зв'язку служить енергія, що витрачається на руйнування зв'язку, або виграш в енергії у разі утворення сполуки з окремих атомів. Енергія хімічного зв'язку дорівнює роботі, яку необхідно затратити, щоб розділити частинки, які зв'язуються, і віддалити їх одну від одної на нескінченну відстань.

В основу класифікації твердих тіл на діелектрики, напівпровідники та метали покладено просторовий розподіл валентних електронів, який проілюстровано на рис. 1.12, де на одній схемі зображено хвильові функції зайнятих електронних рівнів у атомарних натрії та неоні, щоб порівняти

найпростіший діелектрик (кристал неону) і типовий метал (натрій). Хвильові функції показано для двох атомів неону і двох атомів натрію; відстань між атомами дорівнює реальній відстані між найближчими сусідніми атомами у твердому тілі (3,1 Å в неоні, 3,7 Å в натрії).

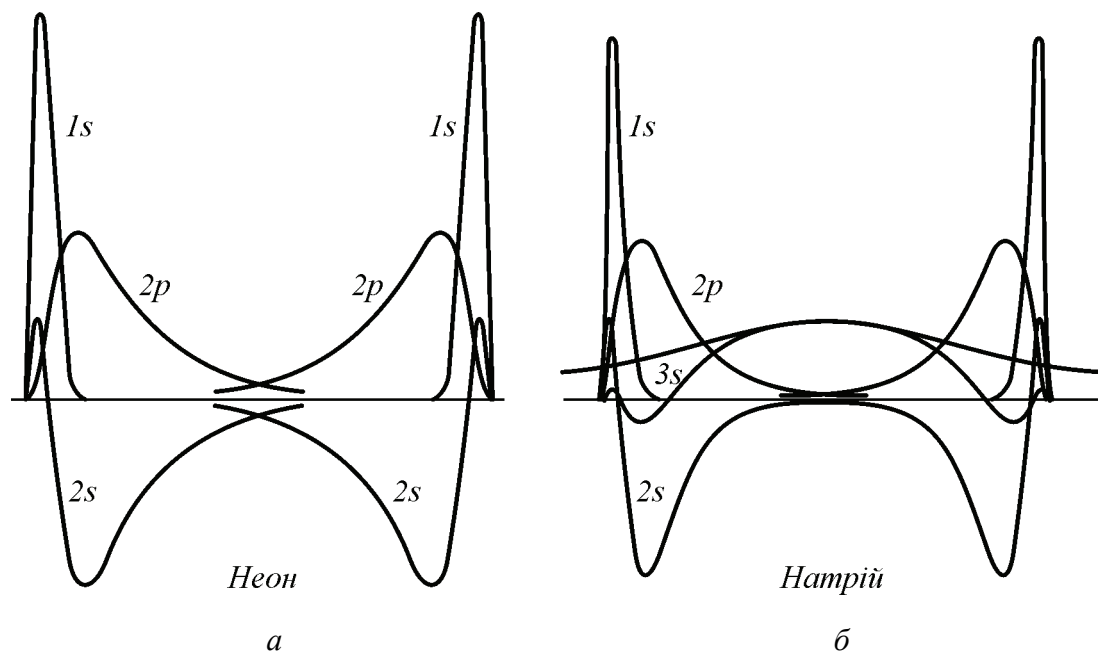


Рис. 1.12. Розраховані радіальні хвильові функції:

a – для неону $[1s^2 2s^2 2p^6]$; *б* – для натрію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (за Ашкрофтом і Мірмінім)

У неоні наявне дуже слабке перекриття 2s- і 2p-орбіталей, тому неон у твердому стані має бути молекулярним кристалом і діелектриком. У натрії 2s- і 2p-орбіталі перекриваються значно менше, ніж у неоні, але перекриття 3s-хвильових функцій є надзвичайно сильним, тобто енергетичні зони мають бути широкими, що підвищує ймовірність істотного перекриття енергетичних зон електронів. Це призводить до появи у твердому натрії металічних властивостей, тому що сприяє колективізації валентних електронів у кристалі – утворенню металічного стану.

Молекулярні й металічні зв'язки є протилежними. У молекулярних кристалах (діелектриках) електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул (рис. 1.13).

Найбільш характерними прикладами молекулярних кристалів є тверді інертні гази (неон, аргон, криптон і ксенон), які в атомарному стані мають

цілком заповнені електронні оболонки, причому ця стійка електронна конфігурація зазнає лише незначних змін під час формування твердого тіла.

З погляду зонної структури інертні гази є прикладом твердого тіла (діелектрика) з гранично сильним зв'язком електронів *усередині атомів*: щільність розміщення електронів між атомами дуже низька, й усі електрони залишаються добре локалізованими поблизу своїх атомів.

Розподіл на класи інших кристалів передбачає, що тверде тіло складається з таких елементів:

- іонних залишків, тобто самих ядер і тих електронів, які настільки сильно зв'язані з ними, що інші іони й валентні електрони твердого тіла не можуть істотно змінити їх конфігурації порівняно з атомною;

- валентних електронів, розподіл яких у твердому тілі може істотно відрізнятися від конфігурації, притаманної ізольованому атому.

В утворенні хімічних зв'язків основну участь беруть електрони валентних оболонок, тобто внесок в енергію утворення тіла з атомів валентних електронів є набагато більшим, ніж електронів із внутрішніх оболонок. Такий розподіл на електрони іонного залишку і валентні електрони має умовний характер. Наприклад, у металах як валентні зазвичай досить розглядати лише електрони провідності, вважаючи решту електронів «твердим» іонним залишком.

В атомах металу зовнішня електронна орбіта заповнена невеликою кількістю електронів, які мають малу енергію іонізації. Коли такі атоми зближуються, тобто утворюються кристали металів або сплавів, орбіти валентних електронів перекриваються між собою, внаслідок чого валентні електрони майже рівномірно розподіляються у просторі між атомами й описуються загальною хвильовою функцією.

Вважають, що в металах утворюється електронний газ, а насправді рентгенографічні дослідження свідчать про наявність постійної електронної густини у ґратці металу (рис. 1.14). Валентні електрони в металах ко-

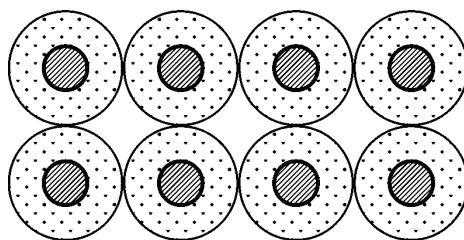


Рис. 1.13. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в молекулярному кристалі (малі кола – позитивно заряджені ядра, навколо яких є ділянки, де густина електронної хмари досягає істотних значень)

лективізуються кристалом у цілому, тому такі кристали утворюють ґратку з позитивно заряджених іонів, у якій міститься електронний газ. Делокалізація

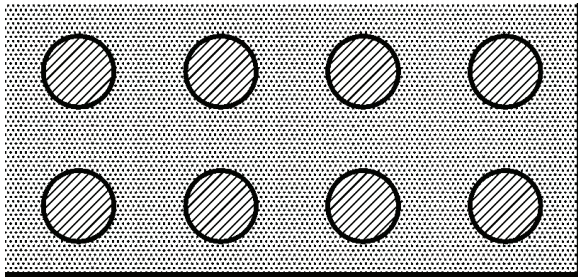


Рис. 1.14. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в металі (малі кола зображують позитивно заряджені ядра, навколо яких є ділянки, де щільність електронів досягає істотних значень)

електронів є причиною того, що металічний зв'язок, на відміну від ковалентного, є ненасиченим і ненапрямленим.

Розподіл енергії зв'язку, характерний як для основних типів діелектриків, так і для напівпровідників, схематично зображено на рис. 1.15. Між частинками (атомами, молекулами або іонами), що створюють кристал, на великих відстанях діють притягальні сили, тому відповідна енергія негативна

(на рис. 1.15 її позначено кривими 1).

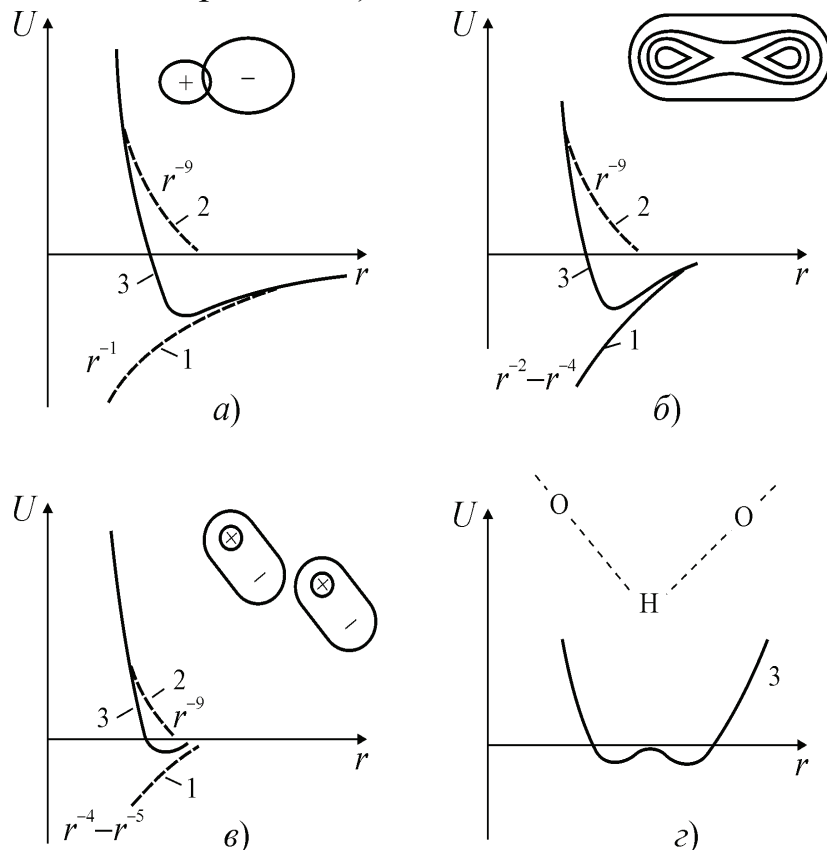


Рис. 1.15. Залежність від відстані між частинками r енергії притягання (1), енергії відштовхування (2) та сумарної енергії взаємодії (3): а – іонний зв'язок; б – ковалентний зв'язок атомів; в – молекулярний (квадрупольний) зв'язок; г – водневий зв'язок

На малих відстанях діють більш потужні відштовхувальні сили, їх енергія позитивна (позначено кривими 2). Сумарна потенціальна енергія взаємодії між атомами для основних типів зв'язків (крива 3) має мінімум, який відповідає стабільній відстані між взаємодійними частинками.

Сильне відштовхування у разі зближення атомів чи іонів наближено змодельоване залежністю $r^{-8} - r^{-12}$ і характеризує взаємну непроникність електронних орбіталей у структурі твердого тіла, тобто електронні оболонки сусідніх атомів чи іонів дуже слабо проникають одна в одну. Саме це і стає фізичною основою для моделювання атомів та іонів жорсткими сферами певного радіуса, розмір яких фактично не змінюється.

Притягальні сили, які зв'язують молекули у твердому тілі, також мають електричну природу, і кристали можна класифікувати саме залежно від їх природи.

Як випливає з рис. 1.15, основний тип хімічного зв'язку в кристалах діелектриків та напівпровідників може бути ковалентним, іонним, молекулярним і водневим. Металевий зв'язок можна розглядати як граничний випадок ковалентного зв'язку.

Іонні й ковалентні зв'язки. Іонні кристали, такі як хлорид натрію Na^+Cl^- , становлять хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного зв'язку найбільш далекодійні: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню ($U \sim r^{-1}$, рис. 1.15, а).

Подібно молекулярним кристалам, іонні кристали характеризуються таким розподілом електронного заряду, який є майже повністю локалізованим поблизу іонів (рис. 1.16). Однак, якщо у молекулярних кристалах всі електрони залишаються поблизу своїх «батьківських» атомів (див. рис. 1.3), то в іонних кристалах валентні електрони настільки сильно віддаляються від своїх атомів, що стають зв'язаними з атомами іншого типу. Іонний зв'язок, на відміну від металевого, є насиченим і ненапрямленим.

Іонний кристал можна було б розглядати як молекулярний кристал, у якому частинками, що утворюють його, служать не атоми натрію та хлору, а іони Na^+ і Cl^- , при цьому розподіл заряду в іонах усередині твердого тіла лише незначно відрізняється від розрахунку в ізольованих вільних

іонах. Оскільки локалізовані об'єкти, що утворюють іонний кристал, є не нейтральними атомами, а зарядженими іонами, то основну роль відіграють

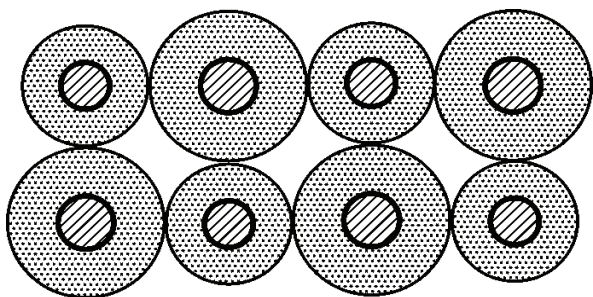


Рис. 1.16. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в іонному кристалі (малі кола зображують позитивно заряджені ядра, навколо яких є ділянки, де щільність електронів досягає істотних значень)

діючі між іонами великі електростатичні сили, які й визначають властивості іонних кристалів, що істотно відрізняються від властивостей молекулярних кристалів. У найпростішій моделі іонного кристала всі іони – це «взаємно непроникні заряджені кульки». Таке наближення є найточнішим для іонів із заповненими електронними оболонками.

Таким чином, іонний зв'язок виникає між атомами двох видів, одні з яких

легко втрачають електрони, утворюючи позитивно заряджені іони (катіони), а інші легко отримують електрони, утворюючи негативно заряджені іони (аніони), відповідно атоми стають електропозитивними або електронегативними, причому найбільш електропозитивними є елементи I і II груп періодичної системи, а найбільш електронегативними – елементи VI та VII груп.

Катіони та аніони набувають здебільшого електронної конфігурації інертних газів, тому розподіл зарядів у них має сферичну симетрію (див. рис. 1.6). Два іони з різнойменними зарядами притягуються між собою завдяки кулонівським силам (далекодійна притягальна енергія повільно змінюється з відстанню: $U \sim r^{-1}$ (рис. 1.15, а). Залежно від природи кристала відштовхувальна енергія обернено пропорційна міжатомній відстані у степені $(-8 \dots -11)$.

В іонному кристалі іони упаковані щільно, тому що кожний з них оточений якнайбільшою кількістю іонів протилежного заряду. Стабілізація структури в іонному твердому тілі найбільша за високих координаційних чисел (типово 6, 8, 12), зі зміною яких іонні радіуси змінюються. Значення іонних радіусів можуть бути різними для кожного координаційного числа, тому їх називають кристалічними радіусами.

Ковалентні кристали, залежність енергії зв'язку яких від міжатомної відстані показано на рис. 1.15, б, мають таку саму природу зв'язку, як і метали, тобто валентні електрони стають спільними для атомів. Притягальні сили у разі ковалентного зв'язку не такі далекодійні, як у разі іонного зв'язку, енергія притягання атомів змінюється з відстанню як $\vec{r}^{-2} \dots \vec{r}^{-4}$ (рис. 1.15, б).

Зазвичай ковалентний зв'язок (який ще називають атомним, або гомеополарним), утворюваний перекриттям (усуспільненням) пари валентних електронів, забезпечують електронні хмари, які називають загальною електронною парою. У процесі утворення ковалентного хімічного зв'язку важливу роль для зменшення повної енергії відіграє обмінна взаємодія. Простий приклад ковалентного хімічного зв'язку, досліджений квантовою механікою, – це молекула водню H_2 , в якій обидва електрони узагальнюються і належать одночасно обом атомам.

Характерні властивості ковалентного зв'язку – напрямленість, насичуваність, полярність і поляризованість – визначають хімічні та фізичні властивості сполук. *Напрямленість* зв'язку зумовлена електронною побудовою і геометричною формою орбіталей. Кути між двома зв'язками називають валентними. *Насичуваність* зв'язку – це здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків, при цьому кількість зв'язків, утворених атомом, залежить від кількості його зовнішніх атомних орбіталей. *Полярність* зв'язку зумовлена нерівномірним розподілом електронної густини внаслідок відмінностей в електронегативності атомів. Саме за цією ознакою ковалентні зв'язки поділяють на неполярні й полярні. Поляризованість зв'язку, яка полягає у зміщенні електронів зв'язку під впливом зовнішнього електричного поля, залежить від рухливості електронів.

За механізмом створення розрізняють такі види зв'язку:

– неполярний (простий) ковалентний зв'язок, для утворення якого кожен з атомів надає по одному з неспарених електронів, але формальні заряди атомів залишаються незмінними, тому що атоми, які утворюють зв'язок, однаковою мірою мають усуспільнену електронну пару;

– полярний ковалентний зв’язок – якщо атоми різні, то ступінь володіння усупільненою парою електронів визначається різницею в електро-негативності атомів, тобто атом з більшою електронегативністю сильніше притягує до себе пару електронів зв’язку і його справжній заряд стає негативним, тоді як атом з меншою електронегативністю набуває, відповідно, такого самого за значенням позитивного заряду;

– донорно-акцепторний зв’язок, для утворення якого обидва електрони надає один з атомів – донор, а другий, що бере участь в утворенні зв’язку, – акцептор. У створеній парі формальний заряд донора збільшується на одиницю, а акцептора зменшується на одиницю; власна електронна пара одного атома (донора) переходить у спільне користування донора та іншого атома, який надає вільну орбіталь (акцептора). Донорами електронних пар зазвичай стають атоми, які мають велику кількість електронів, серед яких мало неспарених;

– σ -зв’язок і π -зв’язок – наближений опис видів ковалентних зв’язків у молекулах різних сполук. Густина електронної хмари σ -зв’язку максимальна вздовж осі, яка з’єднує ядра атомів. Утворення π -зв’язку здійснюється за рахунок бічного перекриття електронних хмар, а густина електронної хмари максимальна «над» і «під» площиною σ -зв’язку.

На відміну від зв’язку металів, виникнення ковалентного зв’язку супроводжується таким перерозподілом електронної густини, що її макси-

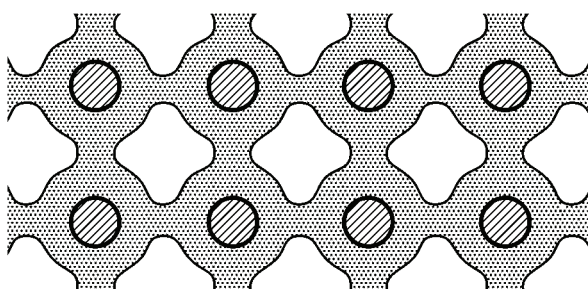


Рис. 1.17. Схематичне двовимірне зображення розподілу електронного заряду в ковалентному кристалі алмазу (малі кола – позитивно заряджені ядра, навколо яких є ділянки, де щільність електронів досягає істотних значень)

мум локалізується між взаємодійними атомами (рис. 1.17). Як і в металах, колективізація зовнішніх валентних електронів відбувається й у ковалентному зв’язку, однак характер локалізації електронів дещо інший.

У ковалентних кристалах немає частково заповнених енергетичних зон однорідного розподілу електронної густини між атомами, як у простих металах, в яких одноелектронні

хвильові функції в цих областях становлять майже плоскі хвилі. В ковалентних кристалах в областях між іонами розподіл електронів локалізується вздовж ряду «кращих напрямків», приводячи до напрямлених хімічних зв'язків.

Прикладом ковалентного кристала може служити алмаз, у якому атоми вуглецю розміщені не щільно (координаційне число дорівнює чотирьом), тому в алмазі (як і в напівпровідниках такої самої структури – германії та кремнії) досить висока густина електронної хмари у міжвузловинах, причому електрони зосереджені здебільшого поблизу ліній, що з'єднують кожен іон вуглецю із чотирма його найближчими сусідами. Хоч алмаз і є діелектриком, подібне поводження густини заряду в областях між іонами становить характерну ознаку, що відрізняє ковалентні кристали від двох інших типів діелектриків. Ковалентний зв'язок, на відміну від металевого, є напрямленим; цей зв'язок типовий для напівпровідників.

Ковалентний зв'язок тим сильніший, чим більше перекриття електронних хмар взаємодійних атомів. Якщо цей зв'язок утворюється між однаковими атомами, то він є гомеополярним, а якщо між різними – гетерополярним; коли між взаємодійними атомами узагальнено одну електронну пару – одинарним, коли дві електронні пари – подвійним, а коли три електронні пари – потрійним. Відстань між зв'язаними ядрами називають довжиною ковалентного зв'язку, яка зменшується зі зростанням порядку або кратності зв'язку. Так, довжини зв'язку «вуглець – вуглець», залежно від його кратності, такі: C–C дорівнює $1,54 \cdot 10^{-1}$ нм, C=C – $1,34 \cdot 10^{-1}$ нм, а C≡C – $1,20 \cdot 10^{-1}$ нм. Зі збільшенням кратності зв'язку підвищується енергія заряду.

Змішаний іонно-ковалентний зв'язок. Моделі суто іонного і суто ковалентного кристала ідеалізовано, а в реальних кристалах (особливо це стосується напівпровідників) між іонним і ковалентним хімічними зв'язками можуть виникати проміжні варіанти (рис. 1.18).

У суто ковалентному кристалі германію (рис. 1.18, а) чотири електрони однаково розподілені навколо іонних залишків Ge^{4+} . Електронна густина в області між вузлами особливо велика уздовж визначених напрямків.

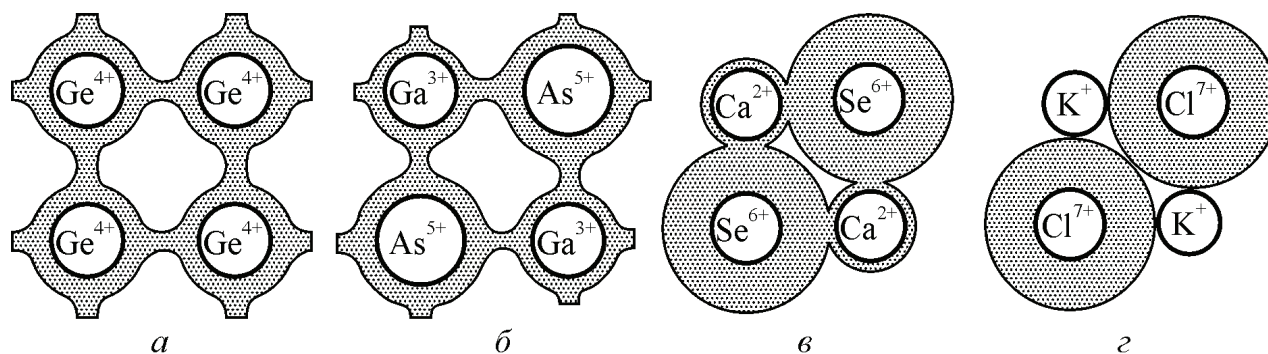


Рис. 1.18. Спрощена схема безперервного переходу від суто ковалентних до суто іонних кристалів:

a – суто ковалентний кристал (германій); *б* – частково ковалентний кристал (арсенід галію); *в* – більш іонний, ніж ковалентний кристал (селенід кальцію); *г* – суто іонний кристал (хлорид калію), за Ашкрофтом і Мірмінім

Арсенід галію – це один із частково ковалентних (і частково іонних) кристалів. Як бачимо на рис. 1.18, *б*, густина електронної хмари у міжвузловинах дещо зменшилася, електронна хмара навколо кожного з іонних залишків As^{5+} збільшилася, а навколо кожного з іонних залишків Ga^{3+} зменшилася більше, ніж це необхідно для компенсації позитивного заряду.

Особливим є випадок селеніду кальцію, що є більш іонним, ніж ковалентним (рис. 1.18, *в*). Іон Ca^{2+} майже цілком звільнився від валентних електронів, а в електронній хмарі навколо іонного залишку Se^{6+} утримується майже вісім електронів, необхідних для іона Se^{2-} , тому зручніше уявити, що є іон Se^{2-} , якому бракує малої частки електрона. Кристал слабо ковалентний, оскільки іон Ca^{2+} лише злегка екранований електронами, які містяться безпосередньо поблизу нього, а електронів у іонному залишку Se^{6+} недостатньо, щоб цілком заповнити всі вісім зовнішніх оболонок й утворити іон Se^{2-} . Ковалентний характер проявляється також у наявності в розподілі заряду слабких «перемичок» уздовж ліній між найближчими сусідами.

Останній фрагмент (рис. 1.18, *г*) характерний для суто іонного кристала хлориду калію. Іони K^{+} цілком вільні від надлишкових електронів, а вісім електронів групуються навколо іонних залишків Cl^{7+} , утворюючи іони Cl^{-} .

Зв'язки проміжного типу виникають завдяки деформації або поляризації іонів, зумовлених, наприклад, притяганням орбітальних електронів

аніона полем катіона під час зближення іонів (менш виражений ефект поляризації катіона). Якщо відбувається значна поляризація, то між ядрами виникає підвищена електронна густина, тобто ковалентний зв'язок з високим ступенем розділення зарядів стає полярним.

Змішаний іонно-ковалентний зв'язок стає основною причиною появи піроелектричних та п'єзоелектричних властивостей деяких діелектричних кристалів.

Енергії іонного, ковалентного і металевих хімічних зв'язків близькі за значенням, оскільки для багатьох кристалів (наприклад, у різних напівпровідникових сполуках) хімічний зв'язок є проміжним між цими трьома зв'язками. В умовах високого тиску речовини зі зв'язками, близькими до іонного або ковалентного, можуть змінювати зв'язок на металевий і ставати металами (відбувається фазовий перехід «діелектрик–метал»). Високий тиск приводить до примусового зближення атомів і більшого перекриття зовнішніх електронних оболонок. У деяких речовинах таке фазове перетворення стимулюється змінюванням температури або впливом високого електричного поля.

Вандерваальсовий і водневий зв'язки. Молекулярний (вандерваальсовий) зв'язок існує завжди, але тільки за умови, що немає більш сильних валентних зв'язків, він стає основним типом хімічного зв'язку для *молекулярних кристалів*. Притягальні сили у разі такого зв'язку – порівняно близькодійні, енергія молекулярного притягання змінюється з відстанню як $r^{-4} \dots r^{-6}$ (рис. 1.5, в). Варто зауважити, що між незалежними атомами і молекулами завжди діють відмінні від звичайних валентних взаємодій притягальні сили, які називають вандерваальсовими. Ці сили слабкі порівняно зі звичайними валентними силами, вони адитивні й не насичуються, як валентні зв'язки.

Для неполярних молекул притягальні сили виникають унаслідок взаємної деформації електронних оболонок. Флуктуації електронної густини у молекули виглядають як індуковані електричні диполі молекул (на рис. 1.3, в вандерваальсовий зв'язок схематично показано як диполь-дипольну взаємодію). Оскільки через електронну поляризованість визнача-

ється також і оптична дисперсія, то притягальні сили такого типу називають дисперсійними.

Для полярних молекул в енергію взаємодії робить внесок орієнтаційна взаємодія. Існує ще взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем другої (індукційна). У загальному випадку для вандерваальсового зв'язку важливі дисперсійні сили, але коли молекули мають великий дипольний момент, то внесок орієнтаційного ефекту може бути істотним. Індукційна взаємодія переважно незначна.

Водневий зв'язок реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі, та з електронегативними атомами P, O, N, Cl, S, що належать другій молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном водню H^+ – протоном. Кристали з водневим зв'язком (рис. 1.15, з) близькі за властивостями до молекулярних кристалів, але є підстави виокремлювати їх в особливий клас діелектриків і напівпровідників. Це свідчить про те, що водень є унікальним у таких відношеннях:

- іонний залишок атома водню становить «голий» протон розміром близько 10^{-13} см, що у 10^5 разів менше від розміру будь-якого іншого іонного залишку;

- водню не вистачає лише одного електрона до стійкої конфігурації гелію, який, на відміну від стійких конфігурацій, має не вісім, а тільки два електрони в зовнішній оболонці;

- іонізаційний потенціал (енергія, необхідна для вилучення електрона) для атомарного водню дуже високий: 13,59 еВ (порівняно з іонізаційним потенціалом 5,4...3,5 еВ для лужних металів).

Завдяки цим властивостям під час утворення кристалічних структур вплив водню може суттєво відрізнятися від інших елементів. Унаслідок високого потенціалу іонізації атомів водню його електрон важко повністю вилучити, тому в разі утворення іонних кристалів він поводить інакше, ніж, наприклад, іон лужного металу (з малим радіусом). Атом водню не може поводитися так само, як атоми у типово ковалентних кристалах. Справді, оскільки в атомі водню не вистачає лише одного електрона до

конфігурації із заповненою оболонкою, він може утворити лише один ковалентний зв'язок, поділившись з іншим атомом одним електроном. Нарешті, оскільки фактично розмір протона становить тільки 10^{-13} см, він локалізується на поверхні великих негативних іонів, завдяки чому виникають структури, що не можуть бути утворені ніякими іншими позитивними іонами.

Енергія водневого зв'язку на порядок менша за енергію ковалентного зв'язку, але й на порядок більша за енергію вандерваальсової взаємодії. Хоч водневий зв'язок і не є міцним, він відіграє важливу роль у визначенні властивостей кристалів у процесах, що відбуваються за звичайних температур.

Водневий зв'язок має напрямлений характер. Молекули, які утворюють такий зв'язок, зазвичай мають дипольний момент, що свідчить про полярний характер зв'язку. В деяких кристалах водневий зв'язок спричиняє виникнення п'єзо-, піро- та сегнетоелектричних властивостей. Вандерваальсовий та водневий зв'язки мають важливе значення для різноманітних структур рідинних кристалів.

1.5. Порівняння діелектриків з металами і напівпровідниками

Завдяки особливостям у зв'язках атомів діелектрики і метали істотно відрізняються один від одного як за електричними й оптичними, так і за тепловими й механічними властивостями.

Спочатку доцільно порівняти *електричні властивості*. Температурну залежність провідності σ діелектриків і металів показано на рис. 1.19, а. Ці залежності протилежні: коли у діелектриках значення σ збільшується з підвищенням температури за експоненціальним законом (оскільки тепловий рух у кристалі генерує нові носії заряду), у металах σ зменшується приблизно як T^{-1} через розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної ґратки. З огляду на це під час охолодження до низьких температур провідність металів різко зростає, прямуючи до нескінченності (у надпровідниках $\sigma = \infty$), а у діелектриках, навпаки, – наближається до нуля,

оскільки вільні носії заряду не генеруються, якщо немає теплового руху і радіаційних впливів. Температурна залежність провідності напівпровідників схожа на $\sigma(T)$ діелектриків.

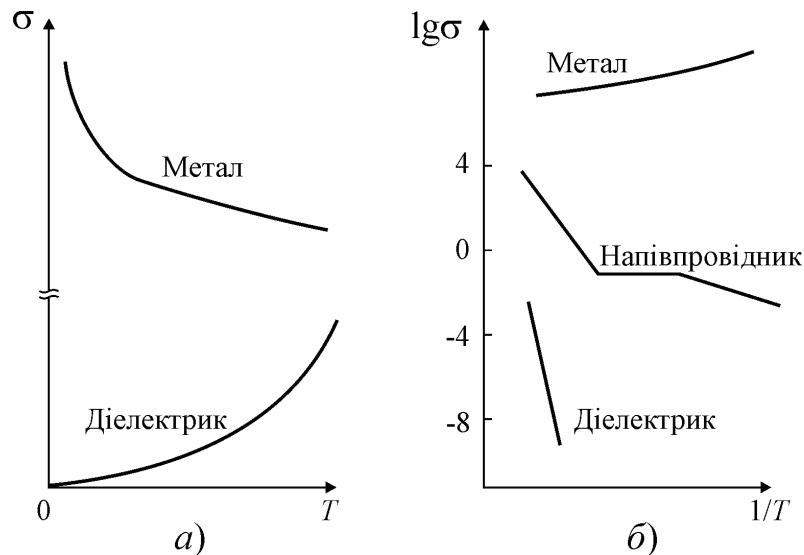


Рис. 1.19. Температурна залежність провідності твердих тіл:
 a – звичайний масштаб; b – логарифмічний масштаб для σ й обернена температура

Електрична поляризація – найважливіше явище для діелектриків – у металах не виникає через високу концентрацію вільних електронів, які утворюють майже вільний електронний газ, що оточує позитивно заряджені іони і зумовлює майже повне екранування електричного поля. Лише за дуже високих частот, які значно перевищують частоту видимого оком світла (близько 10^{16} Гц), електронний газ у металах уже не встигає взаємодіяти з електромагнітним полем, у результаті чого можлива поляризація зміщення глибинних електронних оболонок іонів відносно ядер. Процеси поляризації металів відбуваються на частотах, більших ніж оптичні, й визначають діелектричну проникність металів.

Порівнюючи **оптичні властивості** діелектриків і металів, слід зауважити, що вільні електрони у металах спричиняють майже повне відбиття електромагнітних хвиль від поверхні металів, чим і пояснюється їх характерний блиск. Навпаки, електромагнітні хвилі оптичної частоти легко проникають у діелектрики, причому більшість діелектриків

оптично прозорі (забарвлення й непрозорість деяких із них зумовлені наявністю домішок, які поглинають або розсіюють світло на неоднорідній структурі).

Істотна розбіжність між діелектриками і напівпровідниками полягає у частотній залежності поглинання електромагнітних хвиль у цих речовинах. Діелектрики прозорі в оптичному діапазоні хвиль, тому фундаментальне поглинання в них відбувається в області ультрафіолетових хвиль. Тільки на дуже високій частоті (близько 10^{16} Гц) енергія кванта світла перевищує ширину забороненої зони майже будь-якого діелектрика, внаслідок чого в ньому виникає фотопровідність і відбувається поглинання. У напівпровідниках поглинання електромагнітних хвиль відбувається на оптичних частотах (близько 10^{15} Гц), але вони, на відміну від діелектриків, прозорі в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні довжин хвиль.

Теплові властивості діелектриків і металів розрізняють здебільшого за значенням теплопровідності. Високу теплопровідність металів пояснюють участю в перенесенні теплоти газу вільних електронів, тоді як у твердих діелектриках теплота поширюється переважно завдяки коливанням кристалічної ґратки (фононам). За тепловим розширенням і теплоємністю метали й діелектрики якісно не розрізняються (теплоємність електронного газу металів завдяки квантовим ефектам дуже низька порівняно з теплоємністю, зумовленою коливаннями кристалічної ґратки).

За **механічними властивостями** кристалічні діелектрики мають високу крихкість, тоді як метали переважно пластичні. Це зумовлено впливом вільних електронів на властивості металів, що кристалізуються у прості, щільноупаковані ґратки, де переважною силою взаємодії є металевий зв'язок (інші види електричного зв'язку між атомами екрануються вільними електронами). У діелектриках, навпаки, часто утворюються складні багатоатомні структури з різними за фізичною природою взаємодіями структурних елементів.

Вивчення багатьох діелектриків і металів показує, що основні відмінності їх властивостей у межах класичної фізики зумовлені наявністю в металах вільних електронів, а в діелектриках – зв'язаних електронів;

у квантово-механічному висвітленні відмінність властивостей металів і діелектриків пояснюється **зонною теорією**.

Структури енергетичних зон електронів у кристалічних діелектриках і металах якісно розрізняються. Зі зближенням атомів й утворенням кристала електронні рівні енергії атомів завдяки їх взаємодії розщеплюються, утворюючи зони (рис. 1.20). Найінтенсивніше розщеплення відбувається в енергетичних рівнях зовнішніх (валентних) електронів, оскільки вони взаємодіють один з одним інтенсивніше, ніж електрони глибинних оболонок атома. Вигляд електронних спектрів кристалів залежить від особливостей атомних хвильових функцій частинок та від ступеня перекриття цих функцій під час зближення атомів у процесі утворення кристала.

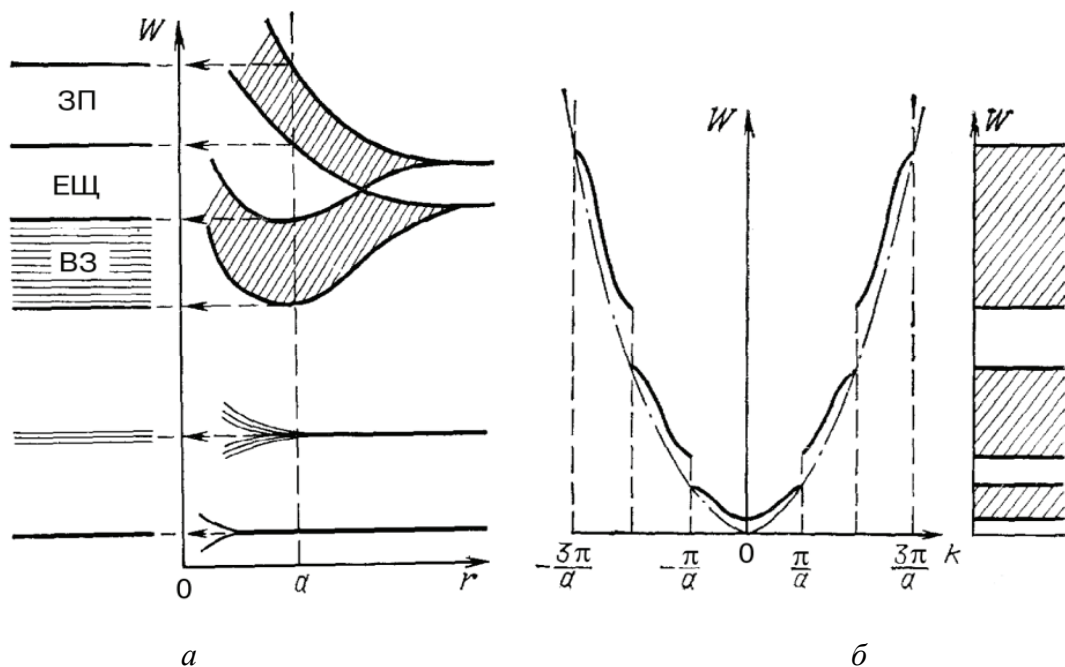


Рис. 1.20. Розщеплення енергетичних рівнів електронів ізолюваних атомів у разі зближення атомів й утворення енергетичних зон:

ЗП – зона провідності; ЕЩ – енергетична щілина; ВЗ – валентна зона;
 a – стала кристалічної ґратки; W – енергія електронів; r – відстань між атомами;
 b – розриви у спектрі кристала

Для розрахунку енергетичних спектрів електронів зазвичай використовують одноелектронне наближення, тобто передбачають, що кожен електрон рухається в силовому полі іонів і всіх електронів, а індивідуальні (парні) взаємодії, які відбуваються в середньому полі, не враховуються

навіть між найближчими сусідніми електронами. У такому разі розв'язком рівняння Шредінгера для кристала з періодичним потенціалом кристалічної ґратки будуть функції Блоха, а власні значення електронів утворюють енергетичні смуги (рис. 1.20). Кількість рівнів у кожній смузі залежить від кількості атомів у ґратці, внаслідок чого утворюються неперервні енергетичні зони. Відповідно до принципу Паулі на кожному рівні заповненої зони можуть співіснувати лише два електрони (з протилежними значеннями спіну), при цьому за температури $T = 0$ К електрони в кожній енергетичній смузі набувають станів з мінімальною енергією.

Електронний енергетичний спектр кристалів, тобто розподіл електронів за енергіями у дозволених зонах, зазвичай описують у просторі квазіімпульсів – в оберненій кристалічній ґратці. Закон дисперсії $W(p)$ для вільних електронів (залежність енергії електронів від їх квазіімпульсу $p = \hbar k$, де k – хвильове число) відрізняється від $W(p)$ для електронів у кристалічній ґратці. Для вільних електронів функція $W(p)$ є простою параболічною функцією

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

де m – маса електрона. Врахування періодичного потенціалу кристалічної ґратки (метод Блоха) ускладнює цю залежність, призводячи до розривів у параболічній залежності $W(p)$ у зоні заборонених енергій (рис. 1.20). Функція $W(p)$ неперервна в різних інтервалах простору імпульсів – зонах Брілюена (наприклад, якщо $\pi/a \leq k \leq \pi/a$). У разі переходу від однієї зони Брілюена до іншої ця функція розривається.

Застосування одноелектронної зонної теорії з «блехівськими» хвильовими функціями добре справджується для кристалів із *s*- і *p*-електронами, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Для кристалів з *d*- і *f*-орбіталями застосовувати зонну теорію потрібно обережно через велику кількість електронів.

Зони електронного спектра дозволяють будувати моделі різних варіантів електронних спектрів кристалів, опишемо три з них (основні):

1. Зони електронного спектра не перекриваються (рис. 1.21, *a* і *б*). Кристали з **непарною** кількістю електронів на вузол кристалічної комірки мають верхню енергетичну смугу, заповнену рівно наполовину (рис. 1.21, *a*), і вони є металами: у них на кожному рівні можуть розміщуватися по два електрони (відповідно до принципу Паулі), тобто всього має бути $2N$ місць, половина з яких зайнята електронами, які містяться на рівнях із найменшою енергією.

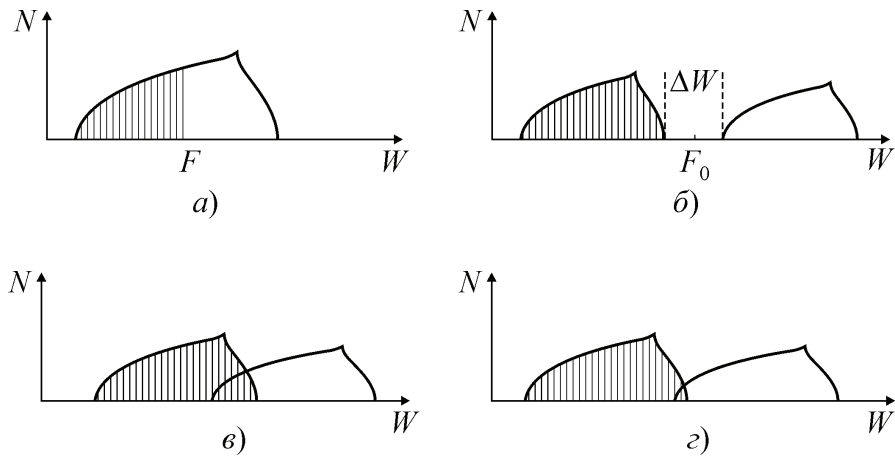


Рис. 1.21. Розподіл щільності електронних рівнів у спектрах (заповнені рівні заштриховано):

- a* – істинний метал з непарною кількістю електронів у елементарній комірці;
- б* – діелектрик або напівпровідник зі щілиною ΔE між заповненою (валентною) та порожньою зоною (зоною провідності); *в* – метал з парною кількістю електронів у комірці й перекриттям порожньої й заповненої зон; *г* – напівметал

В основному стані ($T = 0$ К) межу цього заповнення, що відокремлює у просторі імпульсів заповнену ділянку від незаповненої, називають поверхнею Фермі F . Якщо $T > 0$ К, межа цієї поверхні розмивається, оскільки через теплове збурювання (фононів) частина електронів надходить до рівня, вищого від рівня F , а частина рівнів, нижчих за F , звільняється. Оскільки відстань між рівнями в зоні надзвичайно мала ($\sim 10^{-23}$ еВ), то і як завгодно мале зовнішнє електричне поле може підвищити енергію електронів та зумовити електропровідність металів, обмежену тільки розсіюванням електронів на коливаннях ґратки. Зі зниженням температури провідність металів підвищується: якщо $T \rightarrow 0$, то $\sigma \rightarrow \infty$.

Кристали з *парною* кількістю електронів на вузол кристалічної ґратки є діелектриками або напівпровідниками (рис. 1.21, б): у них зони в основному стані (коли $T = 0$ К) або цілком заповнені, або порожні. У цьому разі електричне поле не може змінити енергію електронів у заповненій зоні (всі рівні зайняті), а в порожній зоні немає носіїв заряду. Внаслідок цього, якщо температура критично знижується ($T \rightarrow 0$ К), то у діелектриках і напівпровідниках провідність $\sigma \rightarrow 0$. Верхню заповнену зону (валентну) й найближчу порожню зону (зону провідності) розділяє енергетична щілина (заборонена зона) ΔW (рис. 1.21, б).

У кристалах з енергетичною щілиною поверхні Фермі в електронному спектрі немає, при цьому середину цієї щілини (коли немає домішок і локальних рівнів) називають рівнем Фермі F_0 (рис. 1.21, б). Для збудження електропровідності в цих кристалах потрібно, щоб валентна зона частково звільнилася (дірковий механізм електропровідності) або частково заповнилася електронами зона провідності (електронний механізм електропровідності) за рахунок теплових коливань чи інших енергетичних факторів.

2. Зони енергетичного спектра електронів перекриваються (рис. 1.21, в і г). У цьому разі кристали за будь-якої кількості електронів (парних або непарних) на вузол ґратки належать до металів. Значне перекриття двох зон (рис. 1.22, в) приводить до ситуації, що майже не відрізняється від показаної на рис. 1.22, а.

У разі малого перекриття зон кристал вважають *напівметалом* (рис. 1.21, г). Поверхня Фермі напівметалів має розриви, а їх провідність на кілька порядків нижча за провідність металів, зокрема у напівметалі Ві кількість заповнених станів у зоні провідності в $10^4 \dots 10^5$ разів менша, ніж у звичайних металах, і відповідно нижча провідність. До напівметалів належать також сурма й графіт.

3. Зони енергетичного спектра стикаються без перекриття. Кристали цього рідкісного класу називають *безщілинними напівпровідниками*, поверхня Фермі яких становить лінію або точку в просторі імпульсів (тоді як у напівпровідниках такої поверхні зовсім не існує, а в напівметалах вона має розриви). Під дією електричного поля електрони в напівметалі руха-

ються в межах своєї зони, але щільність станів знижує їх рухливість. У безщілинних напівпровідниках електрони порівняно легко (на відміну від звичайних напівпровідників) надходять у зону провідності, що істотно змінює динамічні властивості носіїв заряду в цих речовинах.

Отже, речовини, в яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників; напівметали й метали, навпаки, характеризуються електронним спектром із частково заповненими зонами.

Порівняння електронних спектрів металів, напівметалів, напівпровідників і діелектриків, зокрема енергетичні спектри електронів, показано на рис. 1.22.

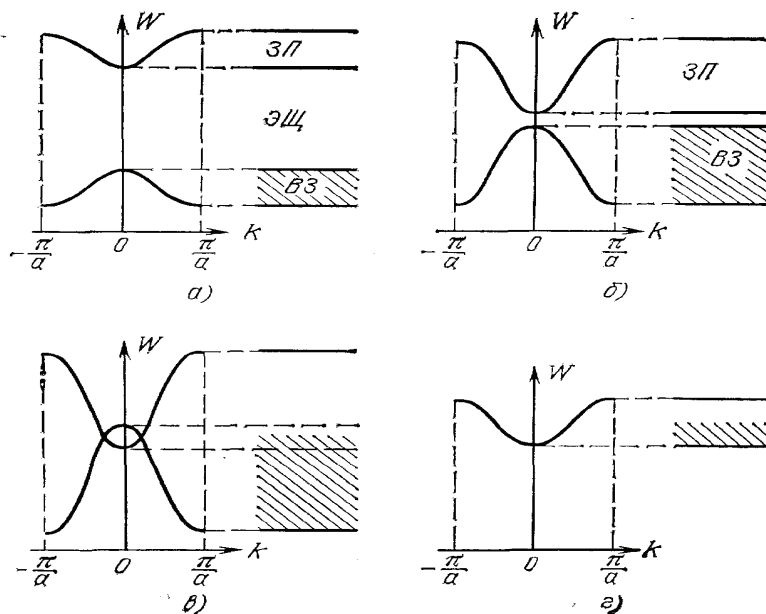


Рис. 1.22. Порівняння енергетичних зон діелектрика (а), напівпровідника (б), напівметалу (в) і металу (г): ЗП – зона провідності; ВЗ – валентна зона; ЕЩ – енергетична щілина

У **металах** розбіжності між валентною зоною і зоною провідності немає, внаслідок чого електрони легко змінюють енергію, переходячи з рівня на рівень, тому вони вільні. Електрони в металах нелокалізовані – вони належать усьому кристалу і не утворюють просторово-напрямлених зв'язків між іонами. У неметалічних кристалах більшість електронів певною мірою локалізована. У напівметалах, щоправда, енергія збудження

майже нульова, тому навіть за температури $T = 0$ К мають існувати рухливі електрони, які забезпечують нескінченно високу провідність. Проте в напівметалах чимало електронів локалізовано між атомами й у кристалі утворюються просторово-напрявлені зв'язки.

Валентні електрони *напівпровідників* (переважно ковалентних кристалів) утворюють чітко напрямлені орбіталі, які з'єднують атоми, а енергія збудження (ширина енергетичної щілини ΔW) перевищує теплову ($\Delta W > kT$), при цьому розмір енергетичної щілини напівпровідників менший, ніж енергія видимого світла ($\Delta W < 3$ еВ).

Валентні електрони *діелектриків* (здебільшого іонних і молекулярних кристалів) локалізовані ще більше: не на зв'язках поміж атомами (як у разі напівпровідників), а поблизу окремих аніонів або молекул. Енергія зв'язку електронів у діелектриках набагато перевищує не тільки теплову енергію ($\Delta W \gg kT$), але й енергію світла ($\Delta W > \hbar \nu$), тому ймовірність збудження електронів низька. Мала кривизна зон у діелектрику в околі екстремумів означає великі ефективні маси носіїв заряду, що й призводить до *низької рухливості електронів* у діелектриках.

Діелектрики й напівпровідники якісно подібні, оскільки мають енергетичну щілину в спектрі електронних станів, яка у напівпровідниках набагато менша, тому їх провідність займає широкий інтервал, що відокремлює провідність металів і діелектриків. Наприклад, для чистого силіцію за температури 300 К провідність дорівнює $5 \cdot 10^4$ См/м, а для чистого германію – 2,5 См/м, тобто провідність напівпровідників приблизно у мільйон разів менша, ніж провідність металів, але приблизно на стільки ж вища за провідність діелектриків. Залежність $\sigma(T)$ напівпровідників лише у виняткових випадках і в невеликому температурному інтервалі може мати «металевий характер»; і в напівпровідниках, і в діелектриках температурні залежності провідності здебільшого подібні. Ширина енергетичної щілини в германії становить 0,72 еВ, у силіції – 1,12 еВ, а в алмазі (діелектрику з такою самою кристалічною структурою, як і силіцій) – близько 5 еВ.

З погляду зонної теорії напівпровідники якісно відрізняються від металів наявністю енергетичної щілини ΔW в електронному спектрі, тоді як між напівпровідниками і діелектриками наявна тільки *кількісна* відмінність. Якщо $\Delta W < 2...3$ еВ, то кристал можна вважати напівпровідником, а

за більш великих значень ΔW – діелектриком.

Ширину забороненої зони типових напівпровідників і діелектриків порівняно із внеском іонного зв'язку в загальний міжатомний зв'язок на рис. 1.23. Як бачимо, ця ширина зони збільшується у міру підвищення ступеня іонності зв'язку.

Кількісна відмінність між шириною забороненої зони й провідністю зумовлює істотні відмінності між оптичними, магнітними та електричними властивостями діелектриків і напівпровідників. В оптичному діапазоні хвиль діелектрики про-

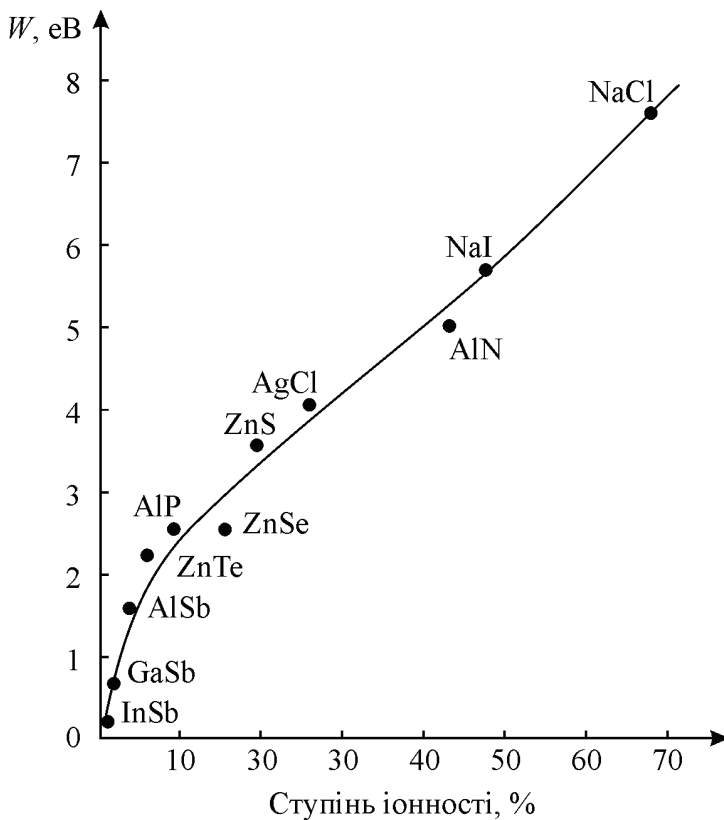


Рис. 1.23. Ширина забороненої зони як функція іонності міжатомного зв'язку

зорі, а напівпровідники відбивають світло і мають майже металічний блиск. Причина цього полягає в тому, що вузька енергетична щілина напівпровідників дозволяє світловим квантам з енергією близько 3 еВ збуджувати вільні електрони, що й зумовлює (як і в металах) відбиття світла. У діелектриках таке відбиття відбувається в невидимій для ока ультрафіолетовій частині спектра.

Ковалентні кристали напівпровідників (наприклад, силіцію), на відміну від іонних кристалів (діелектриків), *прозорі в ІЧ-області спектра*, тому що енергії квантів цієї частоти ($10^{12}...10^{14}$ Гц) недостатньо для збудження вільних електронів. З огляду на це в інфрачервоній техніці й силіцій, і гер-

маній на частотах $10^{11} \dots 10^{13}$ Гц використовують як прозорі матеріали оптичних елементів (лінз). Типові напівпровідники Ge і Si в ІЧ-діапазоні відіграють роль «майже ідеальних» діелектриків. Водночас звичайно застосовувані в оптиці скло й іонні кристали в ІЧ-області не використовують, оскільки вони інтенсивно відбивають і поглинають електромагнітні хвилі (бо в ІЧ-діапазоні наявні власні частоти коливань кристалічної ґратки, що спричиняють поглинання цих хвиль).

Таким чином, слід не поділяти речовини на діелектрики і напівпровідники, а розрізняти напівпровідникові й діелектричні властивості кристалів, що мають відповідну енергетичну щілину в спектрі електронних станів.

1.6. Симетрія кристалів

Кристалом називають тіло, яке внаслідок своїх властивостей набуває форми, обмеженої площинами (гранями). Зовнішня форма кристала характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють її кристалізований стан від аморфного або рідинного, зовнішнім проявом чого є багатогранна форма кристала. Зв'язок між зовнішньою формою і внутрішньою побудовою кристалів та їх фізичними властивостями встановлює фізична кристалографія. Різні прояви симетрії у природі мають раціональне пояснення. За симетричну побудову кристалів відповідають сили взаємодії між частинками, які формують структуру кристалів. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися одна відносно одної тільки згідно з певними законами за умови, що їх енергія мінімальна, а простір заповнюється без проміжків.

Елементи й операції симетрії. Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає в геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій ґратці. Просторова ґратка кристала – це абстракція, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно окреслити макроскопічну форму кристала. Ґратку вважають нескінченною, і вона побудована трансляцією елементарної комірки кристала у кристалографічній системі координат

нескінченним закономірним повторенням у просторі однакових структурних одиниць. Як простий приклад на рис. 1.24 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині, де всі пари векторів i є векторами трансляцій ґратки. Параметри a_4 і b_4 – це не примітивні вектори трансляції, оскільки вектор трансляції T не можна виразити як $T = n_1 a_4 + n_2 b_4$, де n_1 і n_2 – цілі числа.

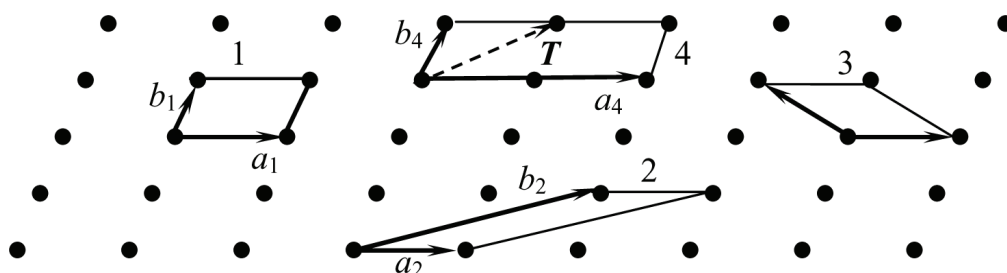


Рис. 1.24. Комірки двовимірної кристалічної ґратки

Метрика елементарної комірки ідеального кристала залежить від відстаней до найближчих атомів або іонів, таких самих, як і атом (іон), поміщений у початок координат. У найпростіших кристалах структурна одиниця має лише один атом, а у складніших – два і більше. Наприклад, в органічних кристалах елементарна комірка може містити понад 100 атомів або молекул, у білкових кристалах – до 10^4 .

Для опису симетрії кристалів і їх фізичних властивостей так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів простору (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

Елементом симетрії кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії та центр симетрії (центр інверсії).

Операцією симетрії називають операцію суміщення однієї точки (або частини фігури) з іншою точкою (частиною фігури), при цьому обидві частини фігури симетричні. Операції *точкової симетрії* залишають на місці принаймні одну точку кінцевої фігури – точку перетину всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або *операції симетрії* для тривимірних фі-

гур, обирають повороти і дзеркальні повороти, або повороти й інверсні повороти, а також відбиття у площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого (площина симетрії, поворотні осі симетрії та центр інверсії (симетрії)) і другого (складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі) роду.

Кристал має *вісь симетрії*, якщо після його повороту на визначений кут навколо цієї осі нове положення кристала точно збігається з вихідним (рис. 1.25). Вісь симетрії позначають цифрою, що відповідає її порядку. Так, для осі 2 (осі другого порядку) за повного повороту на 360° кристал двічі займає вихідне положення, для осі 4 – чотири рази. Очевидно, що будь-який кристал або його елементарна комірка мають вісь симетрії першого порядку, оскільки після повороту на 360° він повертається в попереднє положення. У кристалах можливі осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків і, зрозуміло, завжди є вісь 1 (про яку зазвичай не згадують).

Кристал має *центр симетрії* (який позначають через $\bar{1}$), якщо кожній точці кристала відповідає еквівалентна їй точка, що лежить на лінії, яка з'єднує цю точку із центром симетрії, і розміщена на такій самій відстані від центра.

Площина симетрії, яку позначають через m (від англ. *mirror* – дзеркало), дзеркально відбиває всі елементи кристала по обидва боки від неї. Це площина дзеркального відбиття, що суміщає симетрично однакові точки (для означення елементів симетрії конкрет-

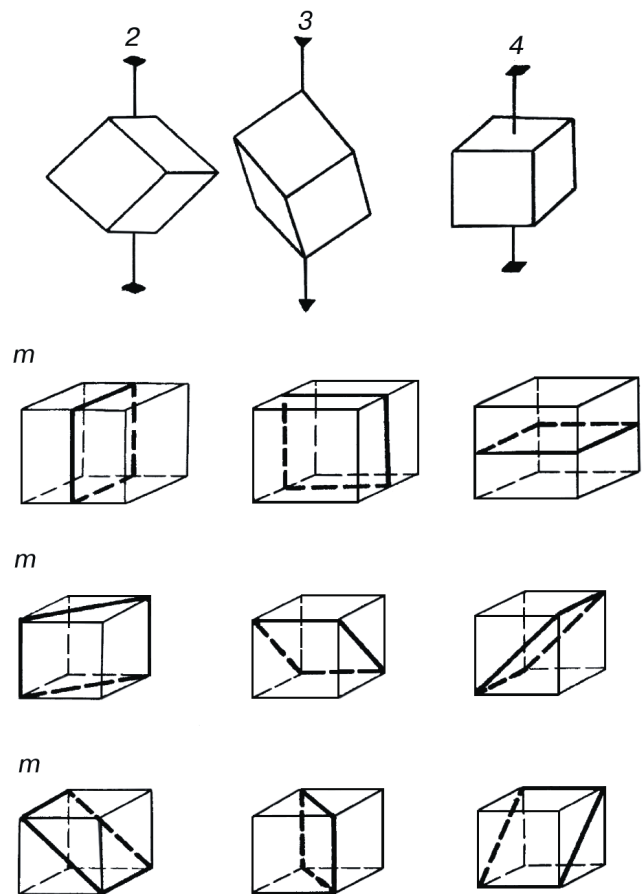


Рис. 1.25. Елементи симетрії куба: осі симетрії позначено цифрами, а площини симетрії – літерою m

ного класу кристала площини симетрії використовують також символ P). Наприклад, дзеркальна площина, що є діагональною площиною в кубі, поділяє його на дві однакові дзеркально суміщені частини. Дзеркальна площина в міжнародній системі, позначена через m , ділить навпіл усі перпендикулярні відносно неї відрізки, що з'єднують симетричні точки (частини фігури).

Як приклад на рис. 1.25 показано набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії $\bar{1}$ (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), три осі 3 (третього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають *високо-симетричними*. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, і досить малими, меншими ніж 1 мкм, при цьому кристалам властива здебільшого симетрія зовнішньої форми.

Поворотною віссю симетрії n-го порядку називають вісь L_n , з поворотом навколо якої на деякий кут $\alpha = 360^\circ/n$, названий елементарним, суміщуються симетричні точки. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., ∞ , де числа вказують на порядок осі. Якщо йдеться не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад, куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщається з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 1.26).

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується, тобто осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називають головною.

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це *полярна вісь*, як у разі осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду

(рис. 1.27, а). Наявність у кристалі або текстурі полярної осі свідчить про те, що ці матеріали повинні мати як піро-, так і п'єзоелектричні властивості. Таким чином, полярні осі характерні для деяких нецентросиметричних кристалів.

Окрім звичайних осей симетрії, існують інверсійні осі, зокрема інверсійні осі n -го порядку (осі L_{ni}) суміщують спільну дію поворотної осі й центра інверсії. Показана на рис. 1.27, б площина симетрії перпендикулярна до осі 4; тоді симетрію фігури позначають як $4/m$, якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то деяких розділових знаків не ставлять ($4m$). Для кристалів симетрія має вигляд $t, 2t, 3t, 4t, 6t$. Вісь симетрії першого порядку, тобто $\bar{1}$, при знаку t не позначають, тому що вона наявна завжди (з поворотом на 360° будь-яка фігура суміщується).

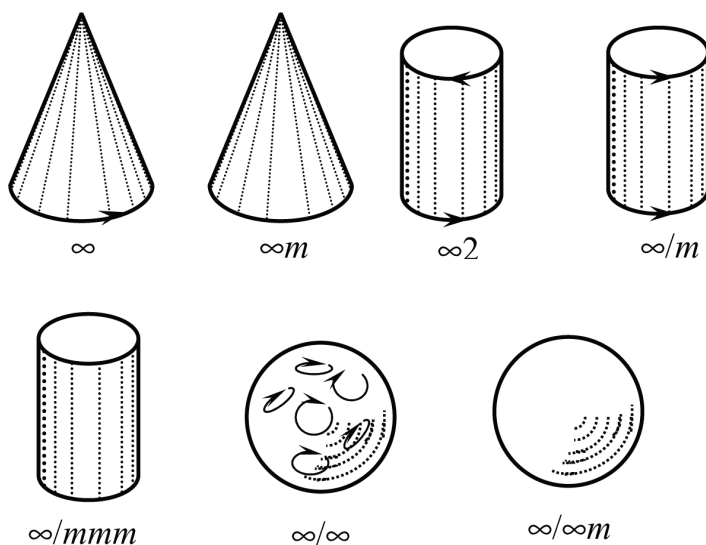


Рис. 1.26. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії Кюрі

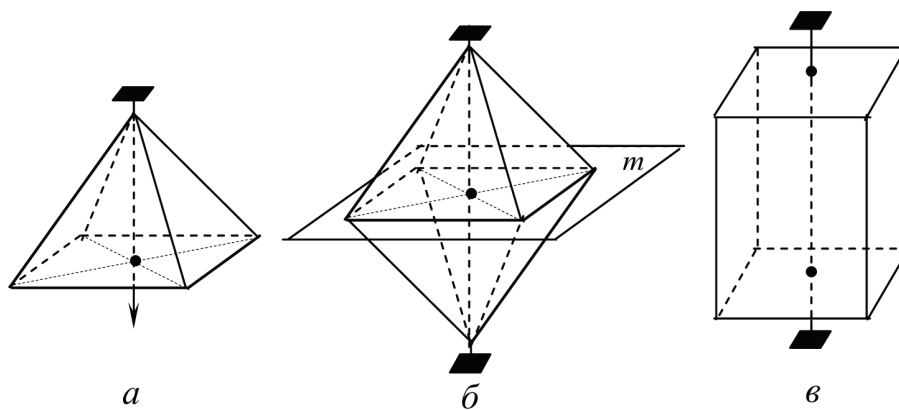


Рис. 1.27. Полярна та біполярна поворотні осі четвертого порядку:

a – тетрагональна піраміда; $б$ – тетрагональна біпіраміда; $в$ – тетрагональна призма

Центр симетрії (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки, яка характеризується тим, що будь-яка пряма,

проведена через центр симетрії, яку позначають символом $\bar{1}$ (C), потрапляє в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центру на однакових відстанях. Симетрична перебудова в центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 1.27, б), в якій, подібно до фотооб'єктива, зображення інвертується.

Із цього можна зробити такі **висновки**:

1. Операції суміщення частин фігури за допомогою простих поворотів не потребують окремого розгляду.

2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягають складною операцією – повертанням і подальшим відбиттям частини фігури у площині, перпендикулярній до осі обертання.

3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад в O , яка є її центром ваги.

4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці O і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то цю точку називають центром симетрії та позначають через $\bar{1}$ або C .

5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини, коли елементарні комірки у кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Прості осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 6, а дзеркальні (або інверсійні) – $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком ∞ . (Тут і далі використано загальноприйняті міжнародні символи.)

Поняття «елемент симетрії» ширше, ніж «операція симетрії», оскільки охоплює всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваною як L_4) розуміють сукупність операцій, яка містить $4^0 = 1$, $4^1 = 4$, $4^2 = 2$, $4^3 = 4^{-1}$. Перша з операцій становить операцію ототожнення, друга – повертання на 90° , третя – повертання на 180° (повертання на 180° у протилежні боки еквівалентні), четверта – на 270° у деякому напрямку, вона рівнозначна повороту в протилежному напрямку на 90° (4^{-1}).

1.7. Класифікація кристалів за симетрією структури

Класом симетрії називають сукупність *елементів симетрії* кристала (або якого-небудь об'єкта), яка характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати *елементарну комірку* і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну ґратку. *Трансляціями* називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 1.27 показано побудову різних комірок для двовимірної (2D) кристалічної ґратки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (*базисними векторами*), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2D кристала без проміжків. У 2D кристалі можливі тільки п'ять типів ґраток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *ґратками Браве*, для «двовимірного кристала» їх показано на рис. 1.28).

У просторі трьох вимірів (3D) елементарною коміркою кристалічної ґратки є паралелепіпед, побудований на трьох базових векторах (рис. 1.29). Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що становлять просторову ґратку, називають вузлами. Вузол може бути як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок. Як і в плоскій сітці 2D ґратки, об'єм примітивної елементарної комірки 3D кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї ґратки.

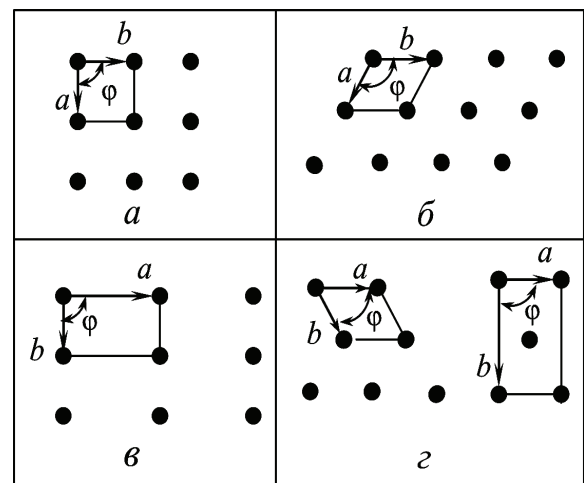


Рис. 1.28. Основні двовимірні ґратки:

a – квадратна $|a| = |b|$, $\varphi = 90^\circ$;

б – гексагональна $|a| = |b|$, $\varphi = 120^\circ$;

в – прямокутна $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$;

з – центрована прямокутна

(осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної

комірки $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$)

Просторова ґратка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

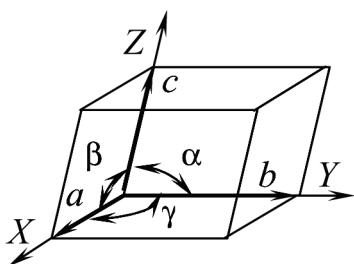


Рис. 1.29. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів:

a, b, c – елементарні трансляції за осями координат X, Y, Z

(кристалографічна система координат); α – кут, що лежить проти осі X , β – проти осі Y , γ – проти осі Z

ні осі $X, Y, i Z$ (рис. 1.29). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями: α – між осями Y і Z , β – між осями Z і X , а γ – між осями X і Y . Примітивними комірками Браве вважають такі комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.

Примітивною є комірка з мінімальним об'ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

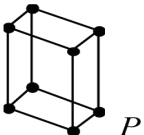
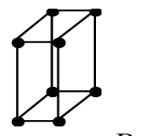
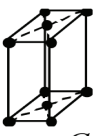
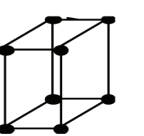
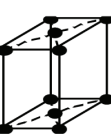
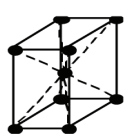
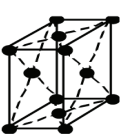
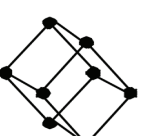
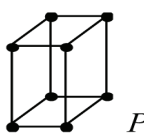
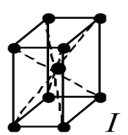
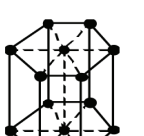

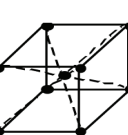
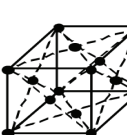
Вибираючи комірку, Браве керувався такими трьома умовами:

- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

Вибір елементарних трансляцій не є однозначним, тому перевагу віддають найкоротшим, які відповідають базисним векторам ґратки: a, b, c . Їх визначають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, становила *точкову групу симетрії* всієї ґратки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої ґратки, має відповідати симетрії структури кристала.

Усе різноманіття кристалічних 3D структур, як показав Браве, описують за допомогою 14 типів ґраток, які розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 1.1). Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, тобто *кристалографічні*

Чотирнадцять комірок Браве

Сингонія (Базис ґратки)	Тип ґраток			
	Примітивна	Базо- центрична	Об'ємно- центрична	Гране- центрична
Триклинна $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 <i>P</i>			
Моноклінна $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>		
Ромбічна (Орторомбічна) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>	 <i>C</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
Тригональна (Ромбоедрична) $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 <i>R</i>			
Тетрагональна $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	
Гексагональна $a = b \neq c$; $\alpha = 120^\circ$; $\beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>			
Кубічна $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 <i>P</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

Першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 1.1.

Розрізняють примітивні, об'ємцентричні, гранецентричні, базоцентричні й ромбоєдричні типи комірок Браве. Відповідно до відмінностей у a , b , c , α , β , γ параметрах тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які характеризуються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трьома базисними векторами, які відповідають системі \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 і \mathbf{a}_3 , або, інакше кажучи, визначає вибір *метрики* a , b , c , α , β , γ (рис. 4.7). Відповідно до сингоній нараховують сім типів кристалічних структур: *триклінну*, *моноклінну*, *гексагональну*, *ромбоєдричну*, *ромбічну*, *тетрагональну* й *кубічну*.

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки поділяють на чотири типи: примітивні (P); базоцентричні (C , B або A); об'ємцентричні (I), гранецентричні (F). Комірku позначають через A (або B , C), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію a (відповідно b , c).

Для детального опису різних форм кристалів використовують 32 *групи точкової симетрії*, тобто 32 види елементарних комірок, що характеризуються набором елементів симетрії, при цьому симетрія елементарної комірки залежить від таких чинників:

- метрики елементарної комірки (тобто осьових відрізків a , b , c і кутів α , β , γ);
- розміщення центрів ваги вузлів у елементарній комірці;
- власної симетрії вузлів ґратки;
- орієнтації вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Групи симетрії називають точковими тому, що в разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала, наприклад точка перетину всіх елементів симетрії, власних цій елементарній комірці. Розподіл кристалів за сімома системами і 32 класами наведено в табл. 1.2.

Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями

№ п/п	Сингонії	Класи симетрії
1	Триклинна	$1, \bar{1}$
2	Моноклінна	$m, 2/m$
3	Ромбічна	$mm2, 222, mmm$
4	Тригональна	$3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}m$
5	Тетрагональна	$4, 4/m, 4mm, 422, 4/mmm, \bar{4}, \bar{4}2m$
6	Гексагональна	$6, 6/m, 6mm, 622, 6/mmm, \bar{6}, \bar{6}2m$
7	Кубічна	$23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$

Для *плоских* (2D) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$ і $6m$, які показано на рис. 1.30 (решта перетворень симетрії виводять 2D ґратку з її площини). Саме означені сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині.

В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходить уздовж цієї осі. Вважають, що у групі m площина симетрії проходить уздовж осі 1, перпендикулярної до цієї площини. Наведені на рис. 1.30 групи симетрії не мають центра симетрії – це означає, що всі такі кристали належать до *n'єзоелектричних класів*, а також мають полярну вісь, тобто є *піроелектриками*.

Для *тривимірних* (3D) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 1.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угруповання. Такі сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «поєднуючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі

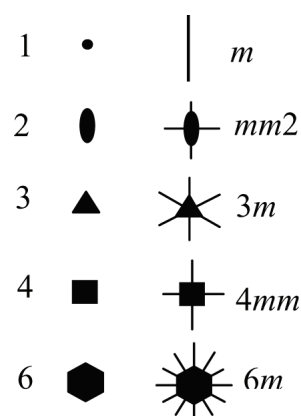


Рис. 1.30. Десять плоских кристалографічних груп симетрії

елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи $m\bar{3}m$ набір елементів симетрії такий: $3L_4 4L_3 6L_2 9P 4\bar{P} C$. Нагадаймо, що буквою L_n позначено вісь симетрії n , P – дзеркальну площину симетрії, \bar{P} – інверсну площину симетрії, а C – центр інверсії (центр симетрії).

Основна ознака належності кристала до *низької* категорії симетрії – це те, що він не має осей симетрії порядку, вищого за другий. Низькими категоріями симетрії вважають *триклінну*, *моноклінну* й *ромбічну* сингонії. Найменше поширені у природі кристали з ґраткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклінна* ґратка єдина, що не має ніяких елементів поворотної симетрії чи дзеркальних площин. Усі ґратки мають центр інверсії.

До кристалів *середньої* категорії за симетрією належать ті, в яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий, – головна вісь, окрім якої можуть бути осі 2, площина m і центр симетрії C . За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну*, *тетрагональну* й *гексагональну* сингонії.

Високою категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна відмінна ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ($4L_3$).

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів низької категорії. Майже всі метали і їхні сплави кристалізуються у класі $m\bar{3}m$ кубічної сингонії або у класі $6/mmm$ гексагональної сингонії. Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу $m\bar{3}m$, але здебільшого напівпровідникові кристали, зокрема GaAs, належать до точкової групи симетрії $\bar{4}3m$ кубічної сингонії (структури, подібної до сфалериту) і до точкової групи симетрії $6m2$ гексагональної сингонії (структури, подібної до вюртциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6, $\bar{4}32$.

Анізотропні кристали, на відміну від ізотропних, проявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала, можуть змінювати умови динамічної

рівноваги його частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже і його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі різних видів енергії та інформації.

Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією сформулював Нейман: ***симетрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури***. Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

Принцип Неймана до конкретних (експериментальних) ситуацій застосовував Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала, тобто в системі «***кристал–вплив***» залишаються тільки їх ***загальні*** елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути накладання двох симетричних фігур одна на одну, при цьому створюється фігура, що має лише ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур за заданого їх взаємного розміщення.

Отже, поняття симетрії розширюється, його розглядають як стан простору, характерний для середовища, в якому відбувається таке явище. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати такі фактори:

- стан та побудову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);
- рух затравки вирощуваного кристала відносно середовища, яке його формує (або рух середовища відносно такого кристала);
- вплив інших фізичних чинників на кристал під час його росту.

Форма вирощеного кристала зберігає лише ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, в результаті чого частина елементів симетрії кристала зовні зникає. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації, оскільки різними умовами кристалізації відповідають різні власні форми кристала. За надто відмінних фізико-хімічних умов мінерали одного хімічного складу кристалізу-

ються в різні структури (явище *поліморфізму*), наприклад такі мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, графен, вуглецеві нанотрубки та ін.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть відбуватися в ньому. Однак умови симетрії, які впливають з основного закону кристалофізики, через свою «абстрактну» природу вважають лише потрібними, але не достатніми для реалізації певного фізичного явища. Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується у кристалах кубічної точкової симетрії 432, яка, як видно з табл. 2.1, належить до точкових груп, що не мають центра симетрії. При цьому не враховують того факту, що у кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина \bar{P} , що не виключає наявності в цій групі центра симетрії.

Прямий та обернений п'єзоефекти виникають лише у 20 з можливих 32 класів кристалів, кожний з яких відрізняється своєю групою симетрії. Ці групи складаються з набору елементів симетрії: осей симетрії, площини симетрії та центра симетрії.

Кристали із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками. Таких класів кристалів 11 (з 32 можливих). Є ще один клас, який належить до нецентросиметричних, але п'єзоефект у ньому не спостерігається, тому *неп'єзоелектричних* класів кристалів у сукупності лише 12.

Симетрія композиційних матеріалів. Матеріали, що складаються з двох або більшої кількості різних компонентів, називають *композиційними* (композитами). Властивості таких матеріалів значною мірою залежать від геометричного розміщення компонентів. *П'єзоелектричні* композитні матеріали (п'єзокомпозити), що зазвичай складаються з п'єзоелектричних та полімерних компонентів, широко використовують в електронній техніці як дуже перспективні матеріали завдяки можливості ефективного *керування параметрами* композитів, як електричними, так і механічними. Композити мають такі переваги: високі коефіцієнти зчеплення, низький акустичний імпеданс, який добре узгоджується з імпедансом води або тканин людини, механічну гнучкість, широку частотну смугу пропускання

сигналів у поєднанні з низькою механічною добротністю і можливістю зробити просте структурування електродів. П'єзоелектричні композиційні матеріали особливо важливі для підводної гідролокації, для медичних діагностичних ультразвукових досліджень, для приладобудування тощо.

Крім п'єзоелектричних ефектів, деякі п'єзокомпозити мають *магнітоелектричний ефект*. Такі композити складаються з керамічних магнітострикційних і п'єзоелектричних компонентів та здатні продукувати електричний відгук (напругу або струм) під час зміни зовнішнього магнітного поля.

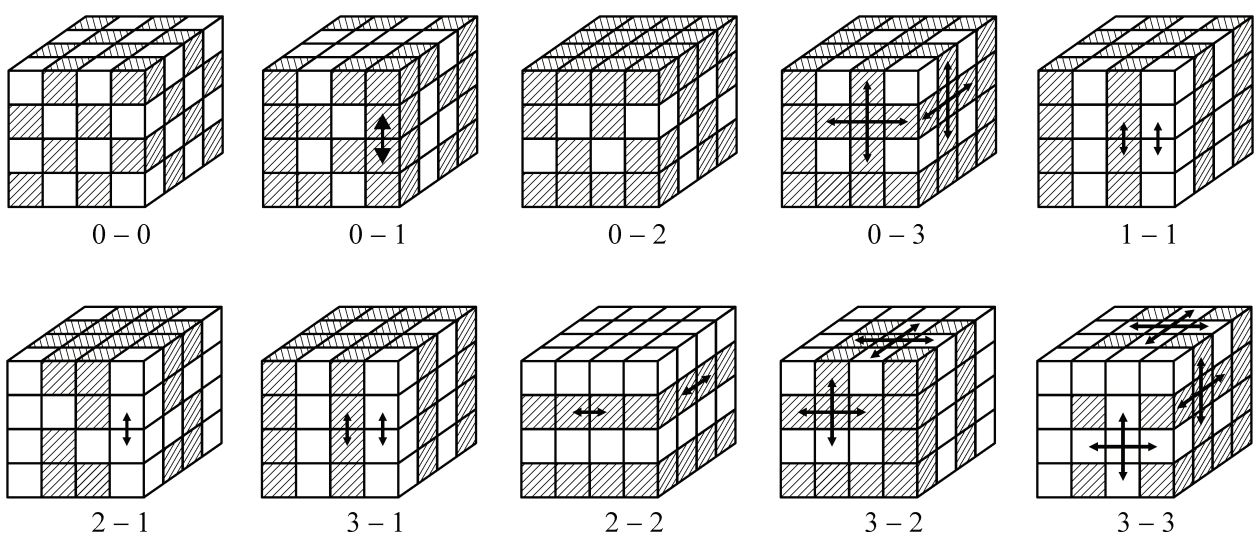


Рис. 1.31. Класифікація двофазних композитів за принципом зв'язності

Для **класифікації** різних композиційних структур Р. Ньюен увів поняття «зв'язність» (англ. *connectivity*). Для аналізу *двокомпонентного композиту* зв'язність кожного компонента знаходять таким чином: якщо компонент пов'язаний сам із собою в усіх X , Y і Z напрямках, то його позначають числом «3», якщо тільки у напрямку Z – «1», а якщо зв'язку немає – «0».

З такого запису двофазний композит ототожнюють із двома числами $m-n$, де число m позначає зв'язність **активного** компонента (наприклад для *п'єзокомпозиту* – це п'єзоелектрик, а для *пірокомпозиту* – піроелектрик), число n – це неактивний компонент (полімер).

У літературних джерелах розглядають декілька типів двофазних композитів, зокрема 0–0, 1–0, 2–0, ..., 3–2, 3–3, як показано на рис. 1.31, на якому композит класу 0–0 зображено у вигляді двох регулярно розміщених у просторі заштрихованих і незаштригованих кубиків: кожний з них *ніде не стикається* з таким самим кубиком. Для композиту класу 1–0 характерним є зв'язок однакових заштригованих кубиків *уздовж напрямку Z* і так далі. Структура класу 2–2 вказує на те, що п'єзoeлектричні та полімерні листи укладаються *почергово*, а у класі 3–3 компоненти розміщено хаотично як для п'єзoeлектричної, так і для полімерної компонент, вбудованих у 3D структуру полімеру.

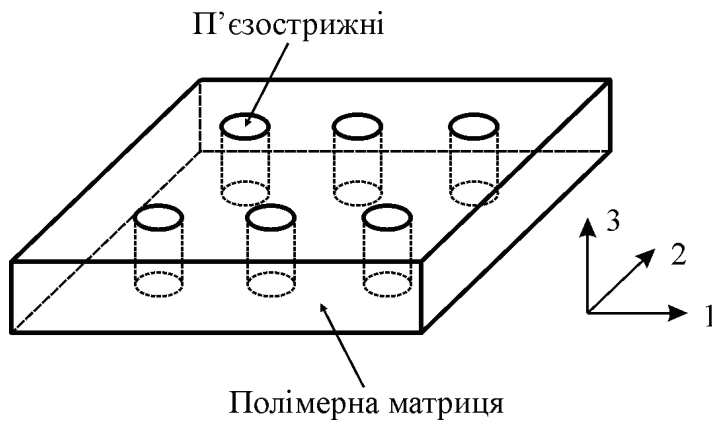


Рис. 1.32. Композит із зв'язністю 1–3, який складається з п'єзoeлектричних стрижнів та полімеру

вбудованих у 3D структуру полімеру.

Важливий для практичного застосування композит класу 1–3 має структуру, в якій п'єзoeлектричні стрижні (одновимірно зв'язані) розміщені у тривимірно зв'язаній полімерній матриці (рис. 1.32).

Часто використовують також п'єзокомпозити із зв'язністю 3–1 (рис. 1.33), які можуть містити п'єзокераміку в формі бджолиних стільників і заповнені 1-розмірно пов'язаною полімерною фазою.

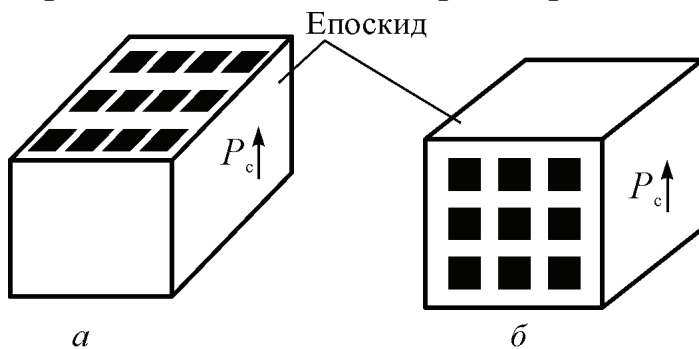


Рис. 1.33. Композит із зв'язністю 3–1 із різною конфігурацією електродів: паралельною (а) і послідовною (б) до спонтанної поляризації

Залежно від впливу на властивості композиту зв'язності й компонентів розрізняють три основні ефекти: *суми*, *комбінації* та *добутку*.

1. Ефект суми. Розглядають лише одну з багатьох фізичних властивостей композиту й компонентів. Якщо припустити, що компонента 1 має властивість,

що характеризується параметром Y_1 , а компонента 2 – параметром Y_2 , то композит набуває деякого **проміжного** «вихідного значення» цього параметра – між Y_1 і Y_2 . У разі двокомпонентної системи властивості компонентів перетворюються у композиті на сумарну функцію Y^* , зображену на рис. 1.34.

У разі цього ефекту залежність отриманого у композиті параметра від об'ємної частки компонентів може характеризуватися не тільки лінійною залежністю, але мати ввігнуту або опуклу форму. Важливо, що усереднене значення параметра Y^* у композиті не буде ні більшим за значення Y_1 , ні меншим ніж Y_2 . Наприклад, діелектрична проникність ϵ^* , отримана у композиті з частинок рутилової кераміки, у якої $\epsilon_1 = 100$, у суміші з полімером поліетиленом з $\epsilon_2 = 2,5$. Діелектрична проникність композиту залежить від об'ємної частки кераміки, але не може перевищити значення ϵ_1 .

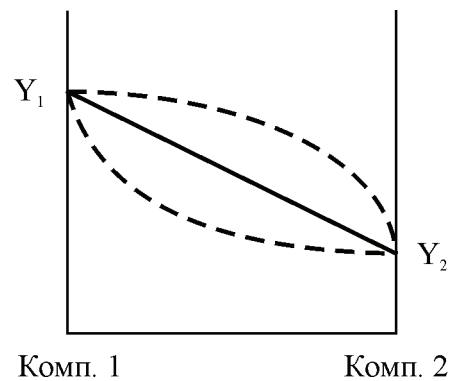


Рис. 1.34. Ефект суми у двокомпонентному композиті

2. Комбінаційний ефект. Компоненти композиту характеризують за двома параметрами: Y і Z . За певних умов усереднене значення деякого **вихідного** параметра, отриманого в композиті, може перевищувати параметри обох компонентів композиту. Це підвищення вихідного параметра залежить від відношення Y/Z , яке визначається обома параметрами Y і Z .

Як показано на рис. 1.35, можна припустити, що параметри Y і Z описуються відповідно опуклою та ввігнутою залежностями. Комбінація значень Y/Z приводить до максимуму цього відношення за певних проміжних співвідношень об'ємів компонентів. Наприклад, у деяких п'єзокомпозитах комбінуються основна властивість активної компоненти (п'єзомодуль) і діелектрична проникність полімеру, в результаті чого п'єзочутливість композиту, що залежить саме від **відношення п'єзомодуль/проникність**, значно зростає. Композит має суттєву перевагу перед властивостями компонентів.

3. **Ефект добутку.** У двокомпонентному композиті один компонент має деяку властивість Y , а другий – властивість Z . За таких умов можна розраховувати на появу *абсолютно нових функцій*, створених композитною структурою.

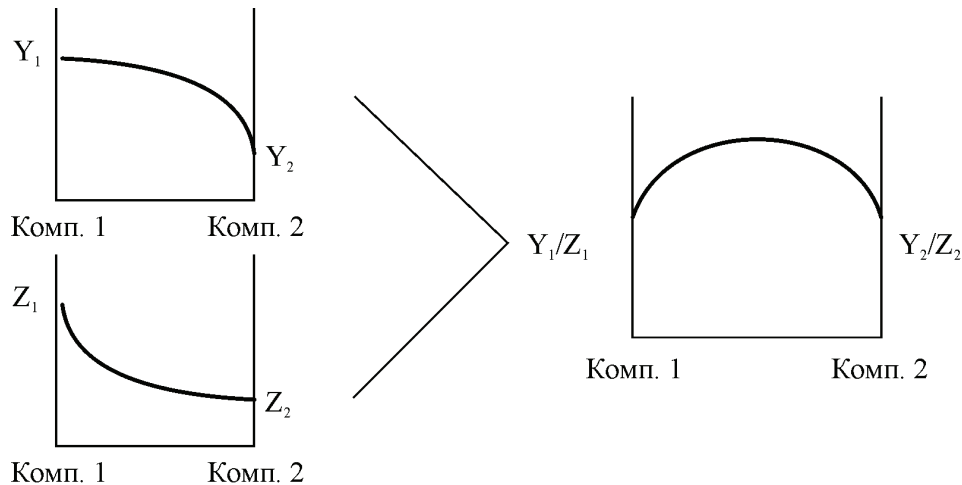


Рис. 1.35. Комбінаційний ефект у двофазних композитах

На основі цієї концепції було розроблено *магнітоелектричний* композитний керамічний матеріал, який складається з магнітної компоненти зі значним магнітострикційним ефектом (CoFe_2O_4 , що не є п'єзоелектриком) і п'єзоелектричної компоненти (BaTiO_3 , що не проявляє помітних магнітних властивостей). Під час дії магнітного поля на цей композит ферит кобальту породжує *магнітострикцію*, яка передається титанату барію як механічна напруженість, що й призводить до генерації електричного заряду та електричної напруги через п'єзоелектричний ефект у BaTiO_3 . Таким чином, завдяки композиційному матеріалу створено недорогі керамічні датчики для моніторингу магнітного поля.

Узагальнення

1. Діелектрики можуть мати різну структуру (кристали, стекла, кераміка, аморфні речовини). З різноманітних фізичних властивостей – теплових, електричних, механічних – у фізиці діелектриків вивчаються головним чином електричні властивості. До діелектриків належать речовини, які задовольняють такі вимоги:

- наявне електростатичне поле;
- провідність за нормальних умов нижча за 10^{-10} См/м;
- ширина забороненої зони більша від 2,5...3 еВ (для кристалів);
- струми електричного зміщення перевищують струми електропровідності.

2. Для діелектриків (як і для напівпровідників) температурна залежність провідності $\sigma(T)$ має активаційний характер, становлячи експоненту. В діелектриках і напівпровідниках за температури $T \rightarrow 0$ провідність $\sigma \rightarrow 0$. Унаслідок високої чутливості до зміни температури провідність для діелектрика (так само, як і для напівпровідника) не може бути його першою фундаментальною характеристикою, якою є їх діелектрична проникність ϵ , що характеризує процеси електричної поляризації. У діелектрику поляризація індукується найчастіше прикладеним ззовні електричним полем, але може виникати і внаслідок інших причин.

3. У результаті впливу на діелектрики різних полів, механічних сил, теплоти й опромінювань змінюються їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації. З огляду на це найважливішою з електричних властивостей діелектриків є їх поляризація.

4. Поняття «діелектрик» ширше, ніж «ізолятор», оскільки діелектрик може служити активним перетворювачем енергії та інформації. У разі п'єзоелектричного ефекту відбувається оборотне перетворення механічної енергії в електричну, а у разі піроелектричного ефекту в електрику перетворюється теплота. Діелектрик здатний також перетворювати світлову енергію в електричну (*фотополяризація*). У сильних електричних полях деякі діелектрики проявляють електричну нелінійність (перетворення частоти) і здатні до довгострокової електричної реєстрації сигналу (пам'яті).

5. Із погляду електродинаміки діелектрик – це середовище, в якому поширюється, нагромаджується і розсіюється електрична енергія. Поширення електромагнітних хвиль у діелектрику сповільнюється в $\sqrt{\epsilon}$ разів. Нагромадження енергії в діелектрику пропорційне величині ϵ (електричний конденсатор), а розсіювання енергії становить втрати, що характеризуються параметром $\epsilon \tan \delta$.

6. Іншою фундаментальною характеристикою діелектрика є його здатність довгостроково зберігати постійне електричне поле, яке у металах дорівнює нулю, а в напівпровідниках зберігається на короткий час лише на мікроділянках.

7. Для застосування в електроніці найбільш важливі тверді діелектрики. Створення кристалічних та інших упорядкованих тіл з атомів зумовлене взаємодією атомів і супроводжується зменшенням енергії порівняно з невзаємодійними атомами, при цьому мінімальна енергія встановлюється за певного розміщення атомів один відносно іншого, якому відповідає істотний перерозподіл електронної густини.

8. Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів здійснюються за допомогою електричної взаємодії. На порівняно великій відстані між частинками домінують електричні притягальні сили, а на малій відстані різко зростає відштовхування між частинками. Баланс між далекодієвим притяганням та короткодійним відштовхуванням зумовлює основні властивості певних твердих речовин. Зв'язок, який виникає між атомами внаслідок просторової перебудови їх електронних оболонок і зумовлений взаємодією валентних електронів, називають хімічним.

9. В основі класифікації твердих тіл (метали, діелектрики та напівпровідники) лежить просторовий розподіл валентних електронів. У молекулярних кристалах електрони можна вважати повністю замкненими у межах своїх молекул. Коли утворюються кристали металів, зі зближенням атомів орбіти валентних електронів перекриваються між собою, внаслідок чого валентні електрони майже рівномірно розподіляються у просторі між атомами й відповідають загальній хвильовій функції. Вважають, що в металах утворюється електронний газ.

10. Іонні кристали – це хімічні сполуки, утворені металевим і неметалевим елементами. Сили іонного зв'язку найбільш далекодієві: енергія притягання дуже повільно змінюється з відстанню. Подібно до молекулярних кристалів, іонні кристали характеризуються розподілом електронного заряду, фактично повністю локалізованим поблизу іонів.

11. Ковалентні кристали мають таку саму природу зв'язку, як і метали, тобто валентні електрони стають спільними для атомів. Притягальні сили ковалентного зв'язку не такі далекодійні, як іонного. Ковалентний зв'язок (або атомний, або гомеополарний) утворюється перекриттям (усуспільненням) пари валентних електронних хмар. Цей зв'язок забезпечують електронні хмари (електрони), які називають загальною електронною парою. У процесі утворення ковалентного хімічного зв'язку важливу роль у зменшенні повної енергії відіграє обмінна взаємодія.

12. Вандерваальсовий зв'язок наявний завжди і, якщо немає інших валентних зв'язків, стає основним типом хімічного зв'язку для молекулярних кристалів. Притягальні сили у разі такого зв'язку порівняно близькодійні та слабкі, на відміну від звичайних валентних сил, вони адитивні й не насичуються. Для неполярних молекул притягальні сили виникають унаслідок взаємної деформації електронних оболонок. Оскільки за допомогою електронної поляризованості знаходять також оптичну дисперсію, то притягальні сили такого типу називають дисперсійними. Для полярних молекул в енергію взаємодії роблять внесок орієнтаційна взаємодія, а також взаємодія постійного диполя однієї молекули з індукованим диполем іншої молекули (індукційна взаємодія).

13. Водневий зв'язок реалізується між атомами водню, які хімічно взаємодіють в одній молекулі та з електронегативними атомами P, O, N, Cl, S, що належать іншій молекулі. Причиною водневого зв'язку є перерозподіл електронної густини між атомами, спричинений іоном водню H^+ – протоном.

14. Симетрія структури кристалів або текстур зумовлює симетрію їх фізичних властивостей. З огляду на це властивості активних діелектриків – п'єзоелектриків, піроелектриків, сегнетоелектриків, електретів, рідинних кристалів й інших – можна описати, лише враховуючи особливості їх симетрії.

15. Принцип зв'язку фізичних властивостей кристалів з їх симетрією (принцип Неймана) полягає в тому, що симетрія фізичних властивостей кристала є не нижчою від симетрії його структури, тобто структура кристала містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й

інші елементи симетрії). Це дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти відомої симетрії можуть у ньому виникати.

16. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що перебуває під зовнішнім впливом, має елементи симетрії, загальні для кристала, якщо немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала, тобто в системі «кристал–вплив» залишаються лише їх спільні елементи симетрії.

17. Нові фізичні й технічні властивості композитів, що забезпечують їм у деяких застосуваннях перевагу перед п'єзокерамікою та полімерними п'єзоелектриками, класифікують за трьома типами ефектів: ефект суми, комбінаційний ефект і ефект добутку.

Контрольні запитання

1. Дайте найповніше визначення діелектрика.
2. Які електричні, механічні, теплові й інші зміни відбуваються у діелектрику під дією на нього електричного поля?
3. Які електричні, механічні, теплові й інші зміни відбуваються у діелектрику під дією на нього магнітного поля?
4. Які явища виникають під впливом на діелектрик механічного напруження?
5. Які явища виникають зі зміною температури діелектрика?
6. Як впливає на діелектрик оптичне опромінювання? Назвіть і охарактеризуйте ефекти.
7. Які ефекти виникають у результаті одночасної дії на діелектрик електричного поля і світла?
8. Що таке хімічний зв'язок частинок у діелектрику?
9. Назвіть і охарактеризуйте основні види хімічних зв'язків у діелектрику.
10. Як змінюється розподіл електронного заряду з поступовим переходом зв'язків: металевий–ковалентний–іонний?
11. У яких діелектриках домінують вандерваальсовий і водневий зв'язки?
12. Порівняйте діелектрик з металом за електричними, механічними і тепловими властивостями.

13. Порівняйте діелектрик з напівпровідником за електричними, механічними і тепловими властивостями.

14. Порівняйте заповнення зон в електронному спектрі для металів, напівметалів, напівпровідників і діелектриків.

15. Назвіть основні елементи й операції симетрії.

16. Як вибирати комірку Браве?

17. Опишіть основні з 32 груп точкової симетрії.

18. Чим характеризуються десять плоских кристалографічних груп симетрії?

19. Що таке симетрія композиційних матеріалів?

20. Чим відрізняється ефект суми від комбінаційного ефекту?

2. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Натепер через підвищення робочих температур електронних та електричних пристроїв і у зв'язку з широким застосуванням в електроніці тонких діелектричних плівок (на які діє висока напруженість електричного поля) приділяють значну увагу механізмам електропровідності діелектриків та пов'язаним з нею явищам старіння (деградації) й електричного пробою.

Як і електрична поляризація, перенесення зарядів у діелектрику відбувається переважно під дією електричного поля, але в електропровідність діелектрика робить внесок тільки *невелика частина* «вільних» електричних зарядів, тоді як поляризація становить зміщення в електричному полі *всіх* «зв'язаних» зарядів діелектрика. Крім того, під час поляризації обміну зарядами між діелектриком та металевими електродами не відбувається, а для «наскрізної» електропровідності такий обмін є обов'язковим. З огляду на це процес *перенесення заряду* (електропровідність) значною мірою залежить від матеріалу електродів, тоді як *електричне зміщення* зарядів (поляризація) майже не пов'язане із властивостями електродів (якщо немає високих контактних ЕРС). Однак чітке розрізнення електропровідності й поляризації можливе *лише в постійному електричному полі*, а у змінному електричному полі розрізнення цих процесів є умовним.

2.1. Основні співвідношення

Коли до речовини, в якій наявні вільні носії із зарядами q , прикладено електричне поле E , виникає електричний струм. Його густина j , тобто електричний заряд, що проходить за одиницю часу через перпендикулярну до E одиницю площі,

$$j = nq\upsilon, \quad (2.1)$$

де n – концентрація носіїв заряду в одиниці об'єму речовини; υ – середня швидкість *упорядкованого руху* носіїв заряду, який виникає під дією елек-

тричного поля (дрейфова швидкість). Ця швидкість зазвичай набагато менша за швидкість хаотичного руху носіїв заряду в речовині.

Згідно із законом Ома за невеликого значення поля E густина струму пропорційна полю:

$$j = \sigma E = \frac{E}{\rho}, \quad (2.2)$$

де σ – питома електрична провідність, См/м (См – сименс, одиниця виміру провідності в СІ); ρ – питомий електричний опір, Ом·м, $\rho = 1/\sigma$. Питома провідність (або питомий опір) залежить від густини струму в речовині за заданої напруженості електричного поля, тому параметри σ або ρ кількісно характеризують явище електропровідності.

Електричне поле на вільний носій заряду діє силою qE , і він має рухатися прискорено, збільшуючи свою кінетичну енергію. Однак час такого вільного руху носія заряду в речовині обмежується його *зіткненням* – взаємодією носія заряду із частинками речовини (у кристалічних діелектриках – це взаємодія з коливаннями ґратки (фононами) або з домішками та іншими дефектами структури). Унаслідок цього прискорений рух носія заряду переривається, й енергія, набута зарядом у полі, розсіюється. Середній час вільного (прискореного) руху електронів τ називають *часом вільного пробігу* або *часом релаксації*, тому що за цей час електрони повертаються у стан термодинамічної рівноваги з речовиною. Рівняння руху під дією електричної сили qE для носія заряду масою m має такий вигляд:

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{qE}{m},$$

де $d\upsilon/dt$ – прискорення.

Розділивши змінні й інтегруючи в межах $0 \leq t \leq \tau$, для дрейфової швидкості отримаємо

$$\upsilon = \frac{q\tau}{m} E = uE, \quad (2.3)$$

де u – коефіцієнт пропорційності, названий *рухливістю* (або *мобільністю*) носіїв заряду, $u = q\tau/m$. Рухливість пропорційна заряду та часу релаксації та обернено пропорційна масі.

Отже, відповідно до другого закону Ньютона для незалежного тіла не *прискорення*, а дрейфова *швидкість* носіїв заряду пропорційна силі, що діє на них під час їх неупорядкованого (теплого) руху. Рухливість $u = q\tau/m$ – це швидкість *напрямованого зносу* частинки, на хаотичний рух якої впливає напруженість поля.

Формальна розмірність рухливості $u = v/E$ становить $[u] = [m^2/(c \cdot B)]$, але у такій розмірності втрачається фізичний зміст цього параметра. Якщо і далі поступатися фізичним змістом, то одиницю рухливості в СІ можна записати як $u = [Tл^{-1}]$, оскільки $B \cdot c$ – це $Bб$, а $Bб/m^2$ – це $Tл$ ($Tл$ – тесла, одиниця магнітної індукції в СІ). Інакше одиницю рухливості у системі СІ можна подати як $u = [A \cdot c^2 \cdot кг^{-1}]$, що також незручно для фізичної інтерпретації.

Навпаки, у гауссівській системі одиниць CGSE рухливість оцінюють за одиницею $[c/г]$, що простіше, а отже зрозуміліше за змістом. Рухливість характеризує *силу опору середовища*, через яке рухаються носії заряду. Якби не було цієї гальмівної сили, то вони рухалися б в електричному полі весь час *із прискоренням* (як у вакуумі), а не з *постійною середньою швидкістю*, що й відбувається в електропровідному матеріалі. Таким чином, *рухливість* – це степінь вільності носіїв заряду в речовині.

Аналогія проходження струму в матеріалі з рідиною, що тече по трубі, свідчить про те, що носії заряду рухаються з «тертям», тобто є фактори, що гальмують рух носіїв заряду. Рухливість u виражають через питому провідність σ , а провідність – через рухливість:

$$\sigma = nqu. \quad (2.4)$$

Потребу виражати одну характеристику матеріалу (провідність σ) через дві інші (n й u) зумовлено тим, що кожна з них установлює істотно різні й *незалежні* характеристики електропровідної речовини. Варто зауважити, що обидві характеристики допускають незалежне вимірювання. Рухливість може змінюватися в десятки разів зі зміною температури і на-

пруженості поля, причому кількість вільних носіїв заряду в одиниці об'єму залишається постійною зі зміною температури тільки в металах, а в діелектриках і напівпровідниках n значно залежить від концентрації домішок – експоненціально зростає з підвищенням T .

Параметри ρ або σ характеризують також розсіювання (втрати) електричної енергії в речовині. Відповідно до диференціальної форми закону Джоуля–Ленца *густина утвореної теплової енергії* p , Вт/м³ (енергія, що перетворюється в теплоту за одиницю часу і в одиниці об'єму речовини),

$$p = \frac{E^2}{\rho} = \sigma E^2. \quad (2.5)$$

За формулами (2.4) і (2.5) можна зробити провідність G (См), опір R (Ом) і потужність P (Вт), що розсіюється у тілі будь-яких розмірів і форм, виготовленому з відповідного матеріалу.

Якщо до тіла з однорідного й ізотропного матеріалу прикладено постійну напругу U , то

$$\begin{aligned} G &= \sigma \Xi = \frac{\Xi}{\rho}; \\ R &= \frac{\rho}{\Xi} = (\sigma \Xi)^{-1}; \\ P &= U^2 G = \frac{U^2}{R}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

де Ξ – геометричний параметр тіла – *зведена довжина*, м, що для тіла з постійним по всій довжині поперечним перерізом S і з довжиною l (наприклад, для діелектрика у плоскому конденсаторі) дорівнює S/l , для порожнього циліндра із зовнішнім і внутрішнім діаметрами D і d відповідно й осьовою довжиною l (наприклад, діелектрик циліндричного конденсатора або ізоляція коаксіального кабелю) – $2\pi l / \ln(D/d)$; для порожнього сферичного діелектричного конденсатора внутрішнім радіусом r_1 і зовнішнім радіусом r_2 (п'єзоелектричні приймачі й випромінювачі ультразвуку) – $4\pi r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$.

Якщо обмежитися розглядом лише твердих речовин за нормальних умов, то значення σ (або ρ) охоплюють 25 порядків – від $\sigma \sim 10^8$ См/м для найкращих металевих провідників (міді, срібла, алюмінію за температури 300 К) до $\sigma \sim 10^{-17}$ См/м для найкращих діелектриків-ізоляторів (деяких полімерів).

2.2. Класифікація носіїв заряду і механізмів перенесення заряду

Через різноманітність типів незв'язаних заряджених частинок, відмінності механізмів їх генерації (збудження) та переміщення зарядів електричний струм у діелектриках може становити досить складне фізичне явище.

Носії заряду. Класифікувати електропровідність діелектриків передусім доцільно відповідно до *природи носіїв заряду*, виокремивши кілька можливих внесків у провідність, показаних на рис. 2.1.

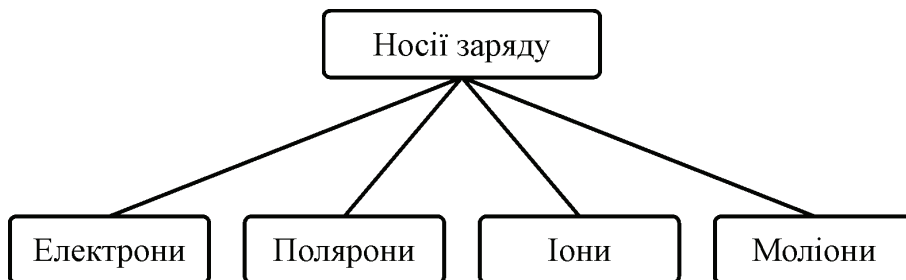


Рис. 2.1. Класифікація носіїв заряду в діелектриках

У разі *електронної* провідності заряд переносять негативно заряджені електрони або позитивно заряджені електронні вакансії – дірки. Для діелектриків і деяких напівпровідників характерним також є *поляронний* тип зарядів, коли електрони або дірки сильно зв'язані з кристалічною ґраткою, тому мають порівняно низьку рухливість.

Характерним саме для діелектриків є *іонне* електроперенесення заряду – це потік позитивно заряджених катіонів або негативно заряджених аніонів, або заряджених іонних вакансій. У разі іонної провідності, крім

перенесення заряду, в постійному електричному полі відбувається також і перенесення речовини – *електроліз*.

Рідкі діелектрики, крім електронної та іонної провідності, можуть мати *моліонну* провідність, якщо носії заряду – це заряджені групи молекул або навіть заряджені макроскопічні частинки (*електрофорез*). У разі позитивного заряду моліонів явище електроперенесення зарядженими частинками називають *катафорезом*, а в разі негативного заряду моліонів – *анафорезом*.

Раніше вважали, що для діелектриків характерні здебільшого іонна й моліонна електропровідності, й, щоб наголосити на цьому, в ранній науковій літературі діелектрики іноді називали *електролітами*. Треба зауважити, що за цих умов електропровідність змінюється з плином часу через виснаження вільних носіїв заряду, оскільки у будь-якому діелектрику кількість вільних іонів або моліонів обмежена, а у разі постійної напруги ці носії заряду поступово мігрують у приелектродні шари і там нагромаджуються. У зв'язку з цим іонна або моліонна електропровідність – одна з причин *електричного старіння* діелектриків. Однак у *змінному* електричному полі іони не встигають накопичуватися біля електродів, тому в ньому іонна й моліонна електропровідності діелектриків такі ж *стаціонарні* (тобто не змінюються з часом), як і електронна електропровідність.

Електронна провідність, як підтверджують дослідження останніх років, відіграє дуже важливу роль у процесі перенесення електричного заряду в діелектриках. Електронне перенесення заряду (на відміну від іонного і моліонного механізмів) – це стаціонарний процес не тільки у змінних, але й у постійних полях, оскільки між діелектриком і електродами відбувається обмін однаковими за фізичною природою носіями заряду (електронами).

Дві найважливіші властивості діелектриків – здатність до поляризації та дуже низька електропровідність – значною мірою *взаємообумовлені*. Електрони або дірки, звільнені в діелектриках через різні активаційні процеси, можуть стати малорухливими, оскільки своїм полем вони *поляризують* деяку ділянку навколишнього діелектрика і під дією електричного

поля вимушені переміщуватися разом з такою ділянкою (*поляроном*). Унаслідок цього навіть та невелика кількість вільних електронів, що з'являється у діелектрику завдяки термічній активації домішок, не може спричинити помітне перенесення електронного заряду, оскільки в діелектрику локальна поляризація навколо носіїв заряду вповільнює їх переміщення в електричному полі.

Саме низька концентрація носіїв заряду та їх мала рухливість зумовлюють наявність у *діелектриках електростатичного поля*, яке у провідниках екранується вільними носіями заряду (в металах, наприклад, радіус екранування дорівнює міжатомній відстані). Отже, електрична поляризація сприяє виникненню й існуванню в діелектриках порівняно стійкого стану з надзвичайно малою електронною провідністю. Проте ця стійкість може бути порушена нагріванням діелектрика або радіаційним опроміненням високої інтенсивності, зокрема когерентним оптичним (лазерним) випромінюванням. Тоді носії заряду генеруються у великій концентрації, екранують електричне поле, а діелектрик перетворюється на провідне середовище.

Стабільність непровідного стану в діелектриках порушується сильним електричним полем, що прискорює вивільнювані електрони (або дірки) до такої енергії, за якої вони вже не можуть бути захоплені поляризацією діелектричного середовища і набути «малорухомого» стану. Такі *швидкі електрони* діелектрика спричиняють у ньому ударну іонізацію, внаслідок чого відбувається лавинне наростання кількості вільних електронів, яке зрештою призводить до електричного пробою – ізолятор перетворюється на провідник.

У деяких діелектриках стабільність непровідного стану може бути порушена й у слабких електричних полях без їх сильного розігрівання або опромінення, що спричинює зміна структури – взаємне розміщення частинок та симетрії кристалу. В такому разі порівняно невелика зміна зовнішніх умов – тиску, температури, магнітного або електричного поля – може призводити до стрибкоподібного (у $10^6 \dots 10^{10}$ разів) підвищення електронної провідності, тобто передусім речовини у провідний стан. Це фазо-

вий перехід (ФП), за якого разом зі зміною зовнішніх умов (поля, температури, тиску) деякі електрони діелектрика звільняються від поляризаційного зв'язку й, у свою чергу, екранують електричне поле. Такі різкі ФП спостерігаються під час експериментів у оксидах перехідних металів, у низькорозмірних та «суперіонних» провідниках (див. розд. 9). На відміну від *незворотного* явища (електричного пробоя), фазові переходи з діелектричного стану в провідний – це *оборотні* явища, оскільки вони не спричиняють руйнування діелектрика через зміну його структури й властивостей.

Різке підвищення провідності в сильних полях відбувається також в інжекційних процесах у зв'язку зі струмом, обмеженим просторовим зарядом. Як і у разі ФП, поява нестійкої провідності за рахунок інжекції може бути необоротним процесом (на відміну від пробоя).

Генерація вільних зарядів. Електропровідність діелектриків, як і напівпровідників, завжди *активаційна*, носії заряду виникають через різні процеси, що збуджують їх появу (рис. 2.2).

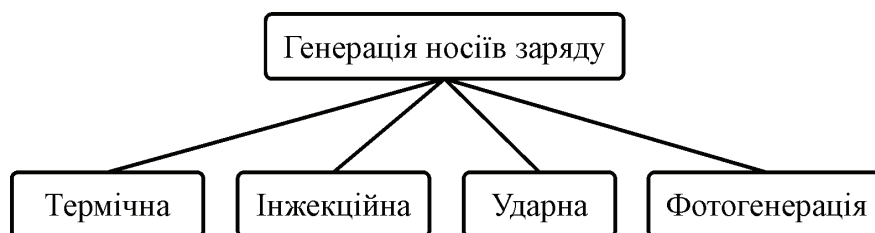


Рис. 2.2. Класифікація механізмів генерації носіїв заряду

Універсальним і тому найбільш важливим процесом слід уважати *термічну активацію* – це постійно діючий механізм появи у кристалах носіїв заряду. За нормальних і підвищених температур термічна генерація носіїв заряду не тільки електронів (дірок), але й мобільних іонів у діелектриках дає основний внесок у провідність.

Крім теплової генерації електронів і дірок (або іонів і вакансій), відбуваються і процеси їх *рекомбінації*, за яких електрон та дірка (або іон і вакансія) вбудовуються у нейтральну структуру і, як носії заряду, взаємно знищуються. У діелектриках (як і в напівпровідниках) між тепловою генерацією та рекомбінацією носіїв устанавлюється *динамічна рівновага*, яка залежить від глибини залягання енергетичних рівнів і температури, тому

носії заряду, утворені внаслідок термічної активації, називають *рівноважними*. Важливо наголосити, що рівноважними є лише носії заряду, які утворено термічним збудженням і релаксацією; а під дією інших механізмів генерації (рис. 2.2) виникають виключно нерівноважні носії заряду.

Інжекція електронів або дірок у діелектрик (або напівпровідник) може відбуватися з металевих електродів за певних умов, причому носії заряду, які проникають у кристал, завжди нерівноважні (інжекцію більш ґрунтовно розглянуто у підрозд. 2.6). *Фотогенерація* зарядів у діелектрику зумовлена різними опроміненнями, причому електричні заряди, які виникають, також нерівноважні, натомість *ударна іонізація* відбувається у сильних електричних полях і також приводить до генерації нерівноважних носіїв, тобто за лавинного наростання концентрації носіїв заряду ударна іонізація може спричиняти електричний пробій.

Механізми перенесення заряду є ще одним важливим аспектом електропровідності діелектриків (рис. 2.3). Механізм перенесення називають *дрейфовим*, якщо більшу частину часу носії заряду витрачають на рух (зокрема на прискорений рух) в електричному полі, а меншу частину часу – на зіткнення, захоплення і розсіювання на інших частинках. У невеликих електричних полях дрейфова швидкість заряджених частинок набагато нижча від швидкості їх хаотичного переміщення.

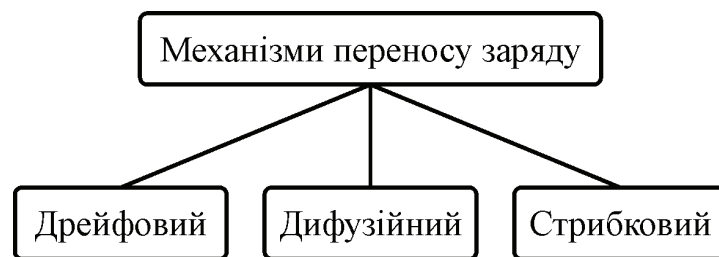


Рис. 2.3. Механізми руху носіїв зарядів у діелектрику

Для діелектриків важливим механізмом перенесення заряду слід уважати також *стрибковий* механізм, характерний як для іонної, так і для полярної провідності. Згідно з цим механізмом носії заряду більшу частину часу перебувають у *локалізованому стані* й зовсім мало часу витрачають на рух – «стрибок» на сусідній центр локалізації у кристалічній ґратці. Слід зауважити, що цей стрибок є зміною квантового стану, яка

відбувається миттєво, але кількість таких стрибків за одиницю часу (їх частота) є обмеженою.

Як у напівпровідниках, так і в діелектриках можливий також *дифузійний* механізм перенесення заряду, коли за рахунок неупорядкованих хаотичних рухів носіїв заряду їх концентрація в діелектрику (або напівпровіднику) вирівнюється: носії заряду поступово переміщуються з ділянки підвищеної концентрації в ділянку меншої концентрації однакових частинок. Дифузійний струм виникає, якщо немає *зовнішнього електричного поля*.

Контактні явища на межах діелектрика з металевими електродами відіграють важливу роль у процесах електроперенесення заряду в діелектриках. Стаціонарний постійний струм у разі *іонної* (зазвичай катіонної) електропровідності можна забезпечити лише за умови, що анод виготовлено з того самого металу, іони якого переносять у діелектрику електричний заряд. Це стосується передусім технічних пристроїв, у яких використовується «суперіонна» електропровідність кристалів (див. підрозд. 9.6). Наприклад, у кристалі Rb_4Ag_5 перенесення заряду забезпечують іони Ag^+ , виготовлений анод, відповідно, зі срібла. Контакт «метал–діелектрик», який забезпечує *вільний обмін* носіями заряду, називають *нейтральним*. В іншому разі за постійної напруги носії заряду швидко вичерпуються, й у приелектродній ділянці виникає *збіднений шар* з підвищеним електричним опором, а іонний струм через діелектрик згодом зменшується, внаслідок чого розподіл електричної напруги всередині діелектрика стає неоднорідним. Такий процес називають *формуванням*. Через збіднення носіями заряду напруга електричного поля в діелектрику поблизу контакту діелектрика з металом підвищується.

Електронна провідність істотно полегшує обмін носіями заряду між діелектриком і металевим електродом, однак і в цьому разі густина струму залежить від особливостей електронної структури контактної пари (рис. 2.4).

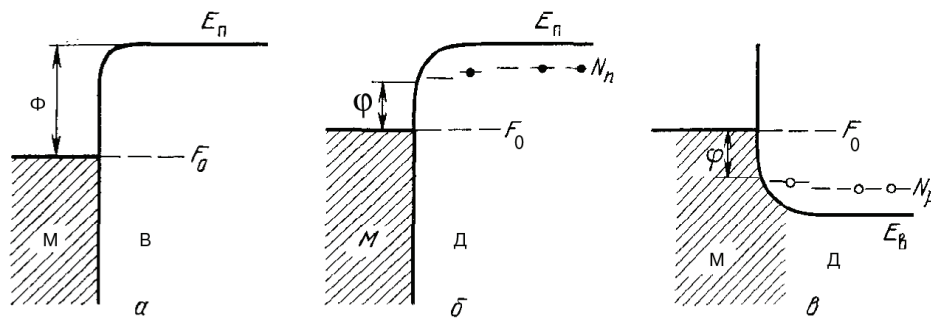


Рис. 2.4. Енергетичні діаграми контакту «метал–вакуум» (а) і двох варіантів інжекційного контакту «метал–діелектрик» (б, в): F_0 – рівень Фермі; Φ – робота виходу електронів у вакуум; ϕ – знижений вигином зон бар'єр подвійного шару; N_n – рівні мілких пасток електронів (глибокі не показано); N_p – рівні мілких пасток для дірок

Контакт металу й діелектрика є *нейтральним* (омічним), якщо робота виходу електрона з металу в діелектрик дорівнює роботі виходу електрона з металу у вакуум ($\phi = \Phi$); *блокувальним* (запірним) – якщо $\phi > \Phi$; *інжекційним* – якщо $\phi < \Phi$. Порівняльні енергетичні діаграми контактів «метал–вакуум» (М–В), «метал–діелектрик» (М–Д) подано на рис. 2.4. Стосовно діелектрика показано два варіанти: інжекційний контакт, що сприяє переходу електронів у зону провідності діелектрика (рівень дна цієї зони позначено через E_n), інжекційний контакт, який сприяє переходу дірок у валентну зону діелектрика (межу цієї зони позначено як E_p).

2.3. Іонна електропровідність діелектриків

Історично діелектрики спочатку характеризували як електроліти – речовини з переважанням іонного транспортування електричного заряду (А. Йоффе), тому в ранніх дослідженнях значну увагу приділяли саме іонній електропровідності в цих речовинах, яку було досліджено різними методами, в широких інтервалах температур і електричної напруги.

Більшість іонів кристала (їх концентрація $n \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) міститься у вузлах ґратки; їх становище дуже стійке і не може бути суттєво порушене прикладеним до кристала електричним полем, яке зумовлює тільки незначне зміщення іонних підґраток – пружну іонну поляризацію. Однак у кристалі майже неминуче наявна деяка концентрація ($n_0 \ll n$) заряджених

домішок, які порівняно слабо зв'язані у кристалічній ґратці та можуть розміщуватися в міжвузлях (дефекти Френкеля) або відігравати роль заряджених вакансій (дефекти Шотткі). Саме ці слабкозв'язані частинки спричиняють іонну електропровідність.

У постійному електричному полі напрямлений рух іонів переносить не лише електричний заряд, але і частину речовини діелектрика. На відміну від електронної електропровідності, за якої електрони надходять у діелектрик із катода і переносять цей заряд через кристал до анода, у разі іонної провідності електроперенесення заряду супроводжується перенесенням речовини («масоперенесенням»). З цієї причини значення іонного струму *має залежати від часу*, оскільки концентрація носіїв заряду, наявних у діелектрику, поступово зменшується – іони накопичуються у приелектродних шарах. Носії негативного заряду (аніони) осідають і розряджаються біля анода, а носії позитивного заряду (катіони) – осідають біля катода. Знаходячи кількість перенесеної іонами речовини, можна встановити, які саме іони беруть участь у процесі електропровідності в певних діелектриках.

Нескладний експеримент, запропонований Тубандтом, дозволяє отримати прямі докази наявності в речовині іонної провідності (так само як експеримент Холла свідчить про наявність електронного або діркового струму). В первинній реалізації цього експерименту досліджуваний зразок діелектрика попередньо розпилювали на три частини, які щільно пришліфовували одну до одної (рис. 2.5).

Перед внесенням у просту вимірювальну схему, потрібну для визначення струму за прикладеної постійної напруги, з високою точністю вимірюють масу кожної з трьох частин досліджуваного зразка. Потім тривалий час, зазвичай в умовах підвищеної температури (коли електропровідність висока), через складений зразок діелектрика пропускають електричний струм і реєструють обсяг електрики. Зважування після експерименту показує, наскільки змінилася маса першої

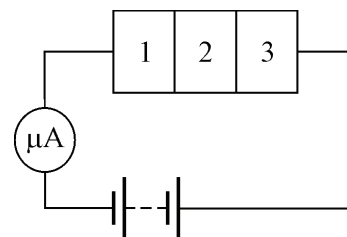


Рис. 2.5. Принципова схема експерименту Тубандта з дослідження іонної провідності твердих діелектриків

та третьої частин зразка, а маса другої (контрольної) частини має залишитися незмінною. У разі катіонної провідності збільшується маса прикатодної частини зразка за рахунок зменшення маси прианодної частини, у разі аніонної провідності – навпаки. У сучасній постановці експеримента Тубандта з дослідження іонного транспортування у кристалах застосовують радіоактивні ізотопи іонів (позначені атоми), кількість яких до і після ввімкнення поля реєструють за допомогою лічильника Гейгера.

Отже, іонний струм у діелектриках зумовлений переміщенням слабозв'язаних заряджених частинок, які можна розглядати як домішки. Припустімо, об'ємна концентрація таких частинок дорівнює n_0 . Для того, щоб переміщатися в діелектрику, іони мають долати потенціальні бар'єри, тобто сили, які зв'язують їх із сусідніми частинками. Ймовірність того, що за теплового хаотичного руху частинка зможе подолати енергетичний бар'єр U і переміщатися в діелектрику, визначається класичною статистикою, тобто ймовірність перескоку іона пропорційна $\exp(-U/kT)$.

Розрахунок значення іонної *провідності* подібний до розрахунку *поляризованості* іонної теплової поляризації (розглянуто у підрозд. 3.4), оскільки обидва механізми (як іонна домішкова поляризація, так й іонна електропровідність) зумовлені дифузією іонів, *напрявленою електричним полем*, однак розмір потенціального бар'єра, який має долати іон у разі електропровідності, майже на порядок вищий, ніж енергія активації теплової іонної поляризації.

Середня кількість слабозв'язаних заряджених частинок, що містяться в одиниці об'єму діелектрика і долають за секунду потенціальний бар'єр U під час перескоку в будь-якому довільно вибраному напрямку,

$$n(T) = \frac{n_0}{6} \nu e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (2.7)$$

де $n_0/6$ – кількість іонів, які рухаються в позитивному напрямку вибраної осі; ν – частота теплових коливань іонів у ґратці (дебаївська частота); $\exp(-U/kT)$ – ймовірність подолання іоном потенціального бар'єра U за температури T . Оскільки теплові перескоки домішкових іонів, якщо немає

зовнішнього електричного поля, хаотичні, то й електричного струму в разі цих *випадкових* перескоків не виникає.

Коли до діелектрика прикладено електричне поле, ймовірність подолання частинкою потенціального бар'єра зміниться на величину $\exp(\Delta U/kT)$, де $\Delta U = 1/2 q \delta E$; q – заряд іона; δ – значення теплового стрибка (довжина «вільного пробігу»); E – напруженість електричного поля (рис. 2.6).

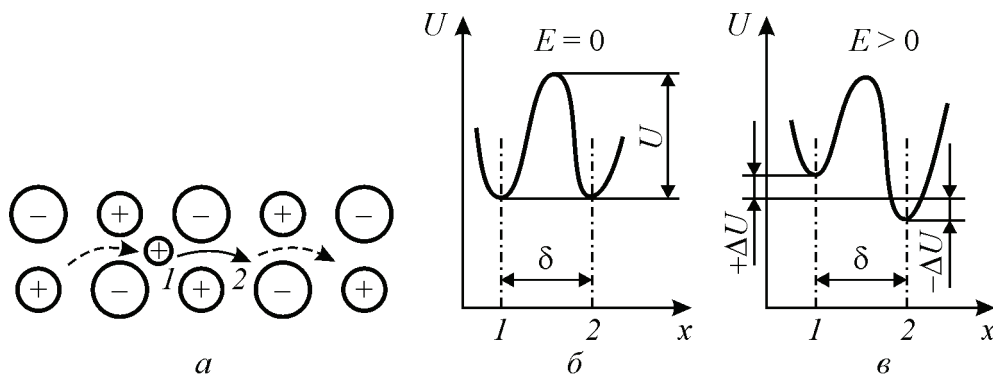


Рис. 2.6. Іонна провідність: а – стрибки маленького катіона у міжвузлях; б – потенціальний бар'єр, якщо немає поля; в – зміна бар'єра у полі

Коли зовнішнє поле не ввімкено, іони долають потенціальний бар'єр хаотично і перескакують, наприклад, з положення 1 у положення 2 (або навпаки). За секунду з енергетичного положення 1 у положення 2 (і назустріч) перестрибує така кількість іонів:

$$n_{12} = n_{21} = \frac{n_0}{6} v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Оскільки $n_{12} = n_{21}$, то у разі такої зустрічної дифузії електричного струму не виникає. Якщо ж до діелектрика прикласти електричне поле E , напрямлене вздовж обраної осі x , то ймовірність переходів слабозв'язаних іонів з положення 1 у положення 2 підвищиться (рис. 2.6, в), тоді як імовірність зустрічних переходів знизиться. По-перше, висота потенціального бар'єра, який долають іони, за переходом $1 \rightarrow 2$ зменшиться на ΔU , а по-друге, для переходів $2 \rightarrow 1$ бар'єр збільшиться на значення енергії ΔU . Величина $2\Delta U$ означає роботу, яку виконує електричне поле на шляху δ переміщення іона.

Після прикладання електричного поля деяка кількість Δn (із загальної кількості слабо зв'язаних іонів n_0 в одиниці об'єму) долає потенціальний бар'єр за одиницю часу, беручи у такий спосіб участь у процесі електропровідності. Середня швидкість такого напрямленого переміщення іонів

$$v = \frac{\Delta n}{n_0} \delta. \quad (2.8)$$

Розмірність v дійсно відповідає розмірності швидкості [м/с], тому що розмірність Δn дорівнює [м⁻³/с], розмірність n_0 – [м⁻³], а розмірність δ – [м].

Оскільки провідність $\sigma = n_0 q v = \Delta n q \delta$, де q – відомий заряд; δ – відома стала кристалічної ґратки, то розрахунок провідності полягає у визначенні величини Δn за формулою (2.7) і рис. 2.6, ураховуючи, що зміна бар'єру в електричному полі набагато менша за середню теплову енергію кристала, тобто $\Delta U \ll kT$, що завжди справедливо у порівняно слабких електричних полях.

Подальші розрахунки полягають у знаходженні величини Δn , що залежить від температури і від напруженості електричного поля:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{n_0 v}{6} \exp\left(-\frac{U - \Delta U}{kT}\right) - \frac{n_0 v}{6} \exp\left(-\frac{U + \Delta U}{kT}\right).$$

Оскільки $\Delta U \ll kT$, то $\exp\left(\pm \frac{\Delta U}{kT}\right) = 1 \pm \frac{\Delta U}{kT} = 1 \pm \frac{q \delta F}{2kT}$, тому електро-дифузіїю – надлишкове теплове перекидання слабозв'язаних іонів над бар'єром у напрямку прикладеного поля E – описують таким виразом:

$$\Delta n = \frac{n_0 q \delta v E}{6kT} e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (2.9)$$

Співвідношення (2.9) дозволяє вивести формулу іонної питомої об'ємної провідності

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (2.10)$$

яка допомагає встановити температурну залежність іонної провідності. Так само, як і формула для електронної провідності, співвідношення (2.10) характеризує активаційний процес із характеристичною енергією U .

У логарифмічному масштабі температурна залежність провідності відповідає формулі $\ln \sigma = \ln A - \frac{B}{T}$, де $A = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6kT}$; $B = \frac{U}{k}$. У простому випадку, коли провідність характеризується лише одним типом носіїв заряду, ця залежність набуває вигляду похилої прямої лінії (рис. 2.7, а), з якої за нахилом можна обчислити значення потенціального бар'єра, який долають слабозв'язані іони. Зазвичай у результаті експерименту для іонних кристалів отримують значення $U = 1 \dots 3$ еВ.

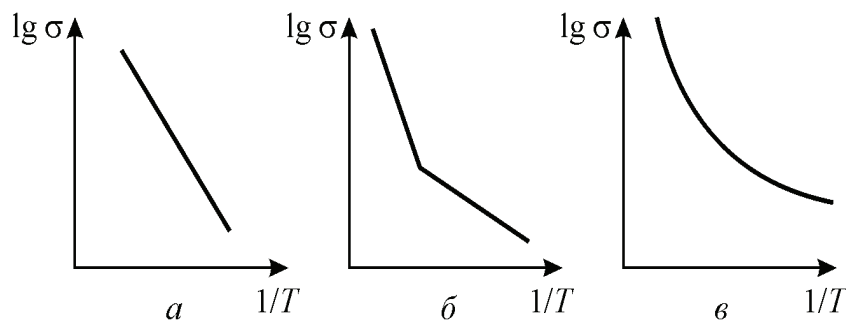


Рис. 2.7. Температурна залежність провідності діелектриків:
а – з одним видом носіїв заряду; б – з двома видами носіїв, відмінними за енергією активації; в – провідність у разі безперервного розподілу енергії активації носіїв заряду (скла, ситали)

Слід зауважити, що така сама залежність $\ln \sigma(1/T)$ характерна і для електронної провідності як діелектриків, так і напівпровідників. У цьому разі на цій залежності теж часто спостерігають злам (рис. 2.7, б), який зазвичай можна пояснити тим, що за низьких температур електропровідність має домішковий характер, у той час як за високих переважає власна провідність.

Залежність провідності $\ln \sigma(1/T)$ зі зломом можна трактувати по-іншому. Наприклад, на ділянці низьких температур переважає іонна провідність, а за високих температур провідність зумовлена електронами; коли за низької температури провідність аніонна, за високої – катіонна.

Формулу (2.10) було виведено з припущенням, що в електропровідності бере участь лише один вид частинок. У загальному випадку з урахуванням низькотемпературної та високотемпературної частин залежності $\ln \sigma(1/T)$ провідність можна виразити формулою

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{U_1}{kT}} + A_2 e^{-\frac{U_2}{kT}},$$

яка дає можливість не тільки пояснити злам на залежності $\ln \sigma(1/T)$, але й на основі експериментальних даних розрахувати мікроскопічні параметри іонної провідності: знайти енергії активації U_1 і U_2 за нахилом відрізків прямих на рис. 2.7, б, а також відповідні концентрації носіїв заряду за екстраполяцією відрізків прямих на вісь ординат.

Однак у багатьох діелектриках температурний хід провідності істотно відрізняється від описаних простих закономірностей (рис. 2.7, в), де не можна побачити чіткого переходу від одного типу провідності до другого, що свідчить про слабку впорядкованість у структурі діелектрика, яка може бути як у полікристалічних, так і у склоподібних структурах. Слід зауважити, що як у стеклах, так і в іонних кристалах в умовах підвищених температур до іонної провідності додається електронна – у діелектриках можлива наявність *змішаної* провідності.

Отже, на відміну від кристалів, у склі й ситалах різкого зламу температурної залежності логарифма провідності зазвичай немає. Внаслідок порушення далекого порядку в розміщенні іонів активаційні бар'єри для різних механізмів провідності чітко не розмежовано, а розподілено в деякому енергетичному інтервалі. З цієї причини у склі й ситалах важко знайти границю низькотемпературної та високотемпературної провідності.

Для твердих діелектриків, що мають неупорядковану структуру (скло, ситал, склоподібні прошарки між кристалітами у кераміці), у зв'язку з іонною електропровідністю слід виокремити два важливі для технічного використання діелектриків явища: ефект пригнічування і нейтралізаційний ефект.

Ефект пригнічування полягає в тому, що у стеклах, ситалах і кераміці через технологічну необхідність часто наявна висока концентрація оксидів

одновалентних (лужних) металів. Такі катіони (Li^+ , Na^+ , K^+ та ін.) мають невеликий радіус і порівняно слабо зв'язані у структурі, тому вони більш вільно переміщуються у речовині після їх теплової активації, ніж двовалентні іони, а отже, визначають електропровідність. Однак за певних умов технологія виготовлення стекл і ситалів допускає часткову або повну заміну лужних оксидів лужноземельними, тоді в неупорядковану структуру скла вносять двовалентні й більш важкі іони (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} та ін.), зв'язок яких у слабкоупорядкованій структурі стає набагато сильнішим, а енергетичний бар'єр активації – вищим. У результаті цього електропровідність знижується в сотні й тисячі разів, тобто відбувається ефект пригнічування провідності.

Природа нейтралізаційного ефекту дещо складніша, оскільки зниження провідності досягається за рахунок одночасного введення у скло різних одновалентних катіонів. За певного співвідношення концентрацій ефект зниження провідності може бути значним (рис. 2.8, б).

Пояснити це явище можна на основі «кристалічної» теорії побудови стекл. Уважають, що мікроділянкам скла властиве «далеке» впорядкування, тобто утворюються *кристаліти* – маленькі кристалики з регулярною структурою. Відмінність в іонних радіусах і електронній структурі різних катіонів дозволяє припускати, що за певного співвідношення їх концентрацій структура кристалітів буде найбільш досконалою. Зв'язок катіонів у регулярній структурі має бути сильнішим, а значення електропровідності – мінімальним.

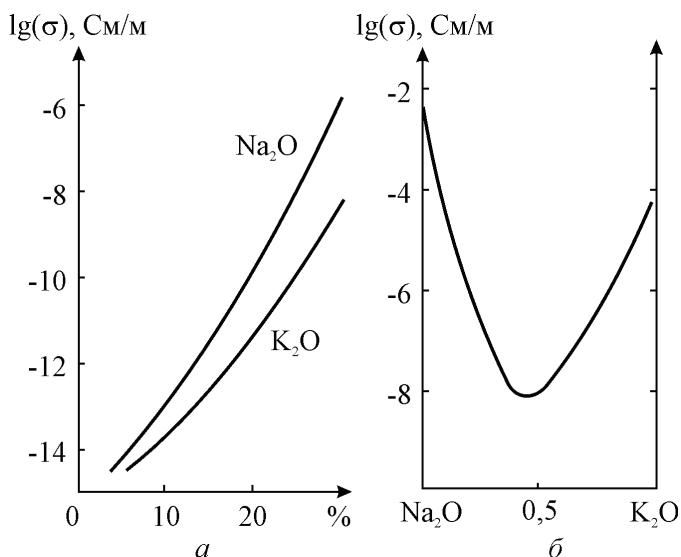


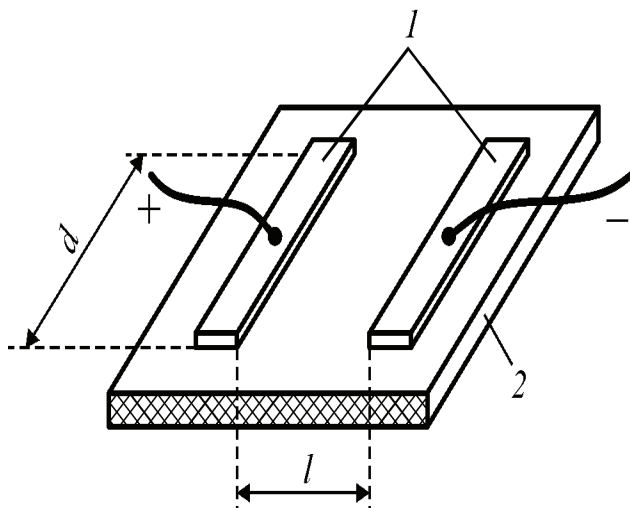
Рис. 2.8. Нейтралізаційний ефект у силікатних стеклах:

a – залежність провідності за температури 300 К від процентного вмісту Na_2O і K_2O у силікатному склі (SiO_2); *б* – залежність провідності скла, яке містить 35 % сумарної домішки оксидів Na_2O і K_2O , від відносного вмісту компонентів цих домішок

Нейтралізаційний ефект пов'язують також з катіон-електронною взаємодією у стеклах, вважаючи, що в лужних стеклах типу $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ іони Me (Li, Na, K) дисоційовані лише частково, так що частина з них може переміщатися в неупорядкованій структурі скла, а решта – закріплена. Електричні властивості таких стекл (провідність, іонна теплова поляризація) зумовлені електронним обміном за рахунок тунелювання між рухомими і закріпленими катіонами, внаслідок чого ефективність іонних переміщень підвищується. У подвійних стеклах типу Na–K або Li–K електропровідність різко знижується, оскільки знижується ймовірність електронного обміну між різнойменними іонами.

Поверхнева електропровідність діелектриків зазвичай має іонний характер, оскільки внаслідок неминучого зволоження, окиснювання і забруднення поверхневих шарів у твердих діелектриках створюється помітна поверхнева електропровідність, відповідно до якої діелектрик характеризується значенням питомого поверхневого опору ρ_s . У провідникових матеріалах поверхневі струми нехтовно малі порівняно з об'ємними, тому в них поверхневого опору не враховують, так само як і у рідких та газоподібних діелектриках.

Питомий поверхневий опір ρ_s [Ом/квадрат] або [Ом/□] за числовим значенням дорівнює опору квадрата поверхні досліджуваного матеріалу, якщо



струм проходить через дві протилежні сторони цього квадрата (рис. 2.9):

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{d}{l} \quad (2.11)$$

де R_s – поверхневий опір матеріалу (2) між поставленими на поверхню електродами (1) завширшки d і на відстані l . Для тонких шарів діелектриків обчислювати поверхневий опір немає сенсу, оскільки неможливо відокре-

Рис. 2.9. Розміщення електродів для вимірювання поверхневого опору матеріалу:

1 – електроди; 2 – діелектрик

мити поверхневі струми витоку від об'ємних. Треба зауважити, що вивчення поверхневого опору є звичайним і для провідникових або напівпровідникових плівок, які наносять на діелектричну підкладку (зокрема, у мікроелектроніці).

Як видно з формули (2.11), розмір квадрата не має значення – чи то квадратний сантиметр, чи квадратний міліметр тощо. Однак для об'ємного опору цей «закон подібності» не виконується, оскільки у разі заміни тіла, вирізаного з деякого матеріалу, іншим тілом, геометрично до нього подібним, обрана довжина ділянки поверхні змінюватиме своє значення.

Питомий поверхневий опір діелектриків є параметром діелектрика і залежить від природи діелектрика, температури, вологості й прикладеної електричної напруги. Значною провідністю характеризується вода, сильно звожуються *полярні* й *пористі* діелектрики. Достатньо найтоншого шару вологи на поверхні діелектрика, щоб зумовити помітну провідність, яка залежить від товщини цього шару, а також від забруднень та різних дефектів поверхні діелектрика.

Значення ρ_s діелектриків залежить від розміру крайового кута змочування і твердості діелектрика, тобто чим менший крайовий кут і вища твердість, тим нижчий ρ_s зволоженого діелектрика. Залежно від кута змочування матеріали поділяють на гідрофобні й гідрофільні. До *гідрофобних* діелектриків належать *неполярні* діелектрики, чиста поверхня яких не змочується водою, тому, якщо помістити діелектрик у вологе середовище, його поверхнева електропровідність фактично не змінюється. До *гідрофільних* діелектриків належать *полярні* й більшість *іонних* діелектриків з поверхнею, що змочується, тобто, якщо помістити їх у вологе середовище, поверхнева електропровідність значно збільшується. Крім того, поверхня полярних діелектриків може бути тією чи іншою мірою забруднена, що також приводить до підвищення поверхневої провідності. До «*проміжних*» діелектриків умовно зараховують слабкополярні діелектрики.

Значення ρ_s матеріалів зі зволоженою ізоляцією зростає з підвищенням температури і після висушування, чого досягають різними технологічними прийомами: промиванням у дистильованій воді або у розчинниках

залежно від виду діелектрика, прогріванням до достатньо високої температури, покриванням поверхні вологостійкими лаками, глазур'ю, розміщенням виробів у захисних корпусах і оболонках тощо.

Для скла поверхневий електричний опір визначається опором поверхневої плівки набухання, оскільки в ній міститься водний розчин лугу зі значною електропровідністю. З огляду на це поверхневий опір скла є функцією його хімічного складу (вмісту оксидів лужних металів) і залежить від вологості навколишньої атмосфери: з підвищенням відносної вологості поверхневий опір скла різко знижується, тоді як з підвищенням температури зменшується кількість води в поверхневому шарі та збільшується поверхневий опір. Зазвичай питомий поверхневий електричний опір скла становить $10^{10} \dots 10^{12}$ Ом.

Іонна провідність рідких діелектриків. Експоненціальне зростання іонної провідності з підвищенням температури під час експериментів спостерігають не лише у твердих, але й у рідких діелектриках. Така залежність по суті означає, що під час підвищення температури за рахунок енергії теплового руху різко зростає ймовірність активації домішкових або власних іонів, що й приводить до їх участі в перенесенні електричного струму. Для рідких діелектриків важливим є встановлене експериментально правило П. Вальдена, згідно з яким добуток провідності σ на в'язкість η не змінюється в широкому інтервалі температур:

$$\sigma \cdot \eta = \text{const.} \quad (2.12)$$

Це зумовлено експоненціальним зниженням в'язкості з підвищенням температури: $\eta \sim \exp(U/kT)$, причому параметр U становить ту саму енергію активації, що й для електропровідності. Правило Вальдена підтверджує справедливості моделі Я. Френкеля для рідини, згідно з якою молекули (атоми або іони) рідини більшу частину часу перебувають у зв'язаному стані, утворюючи із сусідніми молекулами «ближнє впорядкування», але під впливом теплового руху і зіткнень періодично звільняються із цього стану, проходять певний шлях («вільний пробіг») і знову зв'язуються в подібному оточенні. З такого пояснення логічно випливає

правило Вальдена, оскільки й електропровідність, і в'язкість визначаються одними й тими самими активаційними процесами.

Моліонна електропровідність. У рідких діелектриках провідність може бути не лише іонною або електронною, але й моліонною, коли носіями заряду є макроскопічні частинки – моліони, які адсорбують із рідкого діелектрика вільні іони та електрони. Моліони виникають у суспензіях (сумішах, у яких частинки твердої речовини зважені у рідині) або емульсіях (коли крапельки однієї рідини містяться в іншій). Якщо діелектрична проникність дисперсної фази вища, ніж основної фази, то моліони заряджаються позитивно і після ввімкнення електричної напруги переміщуються до катода. Це явище називають *катафорезом*. У протилежному випадку моліони заряджаються негативно, що приводить до *анафорезу*.

У процесі електрофорезу моліони переносять електричні заряди й осідають на електродах, за цих умов рідкий діелектрик очищається від заряджених домішок і його електропровідність значно знижується. Це явище широко використовують у техніці: у забрудненому в процесі експлуатації рідкому діелектрику, наприклад у зволоженому трансформаторному маслі, змулюють тонкодисперсний порошок, який адсорбує домішки води та інших речовин і під дією електричної напруги накопичує їх на приелектродних ділянках (електроочищення рідини).

Завдяки електрофорезу істотно підвищується адгезія діелектриків до металів. Цей фізичний ефект застосовують у техніці для покривання тугоплавких металів термостійкими діелектриками (наприклад, оксид алюмінію наносять на вольфрамові нитки) і в інших технологічних процесах (фарбування металів).

Основні закономірності моліонної електропровідності такі самі, як й іонної. Температурна залежність моліонної провідності, подібно до інших механізмів перенесення електричного струму в діелектриках, має експоненціальний (активаційний) характер. Як і для іонної провідності, у разі перенесення електричного струму моліонами справедливий закон Вальдена: чим вища в'язкість рідини, тим нижча її провідність: $\sigma\eta = \text{const}$.

2.4. Електронна і поляронна електропровідність

Електричний струм здебільшого виникає під впливом електричного поля (як й індукована цим полем поляризація), але у деяких кристалах напрямлений рух електронів може бути зумовлений і градієнтом температури (див. підрозд. 1.2).

Провідність, спричинена напрямленим рухом електронів у зовнішньому електричному полі, може виникати в усіх класах діелектриків (газах, рідинах, кристалах). Однак у слабких електричних полях електронний внесок у загальне значення провідності σ зазвичай малий, оскільки електрони, що з'являються в діелектриках з різних причин, своїм електричним полем індукують поляризацію в частинках, оточуючих їх, і затримуються через поляризацію. У газах і рідинах електрони зазвичай «прилипають» до нейтральних молекул, утворюючи заряджені комплекси, переміщаються в електричному полі разом з ними (електропровідність газів розглянуто детально у підрозд. 10.2 і 10.3). У твердих діелектриках електрони захоплюються дефектами структури або набувають малорухомого поляронного стану.

Натомість у сильних електричних полях високоенергетичні електрони не можуть бути захоплені молекулами або кристалічною ґраткою, так що внесок електронного струму в загальне значення провідності діелектриків стає переважним, тим більше, що у сильних полях відбувається також генерація нових електронів за рахунок явища ударної іонізації (підрозд. 10.4).

У кристалах з енергетичною щільною у спектрі електронних станів (тобто в напівпровідниках і кристалічних діелектриках, підрозд. 1.5) електронно-діркова електропровідність описується зонною теорією і теорією кінетичних явищ. У зоні провідності більшості діелектричних кристалів є декілька рівнів енергії, причому в просторі імпульсів утворюються долини. Ізоенергетичні поверхні навіть у кубічних кристалах анізотропні, тому ефективна маса електронів (або дірок) є тензорною величиною. Це обумовлює також анізотропію провідності σ , часу релаксації τ і рухливості u . У кубічних кристалах долини розміщені симетрично, що дозволяє усереднити як ефективну масу $m_{\text{еф}}$, так і параметри τ і σ за всіма долинами і подати їх у вигляді ізотропних величин.

Енергетичний спектр електронних станів добре вивчено тільки в ковалентних кристалах напівпровідників. Для більшості іонних кристалів-діелектриків через велику ширину енергетичної щілини (забороненої зони), низьку електропровідність і високу електрон-фононну взаємодію детальна структура електронних спектрів невідома. З огляду на це міркування про природу електронної електропровідності в діелектриках мають наближений і загальний характер та ґрунтуються на аналогії з електропровідністю напівпровідників.

Рухливість електронів у діелектриках у сотні й тисячі разів менша, ніж у напівпровідниках, однак в обох матеріалах наявна кореляція між рухливістю і спорідненістю атомів до електронів («електронегативністю» – енергією, яку потрібно додати для відриву електрона від атома (рис. 2.10)). Електронегативність $\Delta\chi$ – це фундаментальна хімічна властивість атома, кількісна характеристика здатності атома у сполуках наближувати до себе загальні електронні пари. Електронегативність атомів оцінюють за шкалою Л. Полінга; залежність, показана на рис. 2.10, показує, що як у діелектриках, так і напівпровідниках електропровідність має активаційний характер, тобто для отримання вільних носіїв заряду їх потрібно відірвати від власних атомів (або іонів). Як бачимо, рухливість електронів у діелектриках спостерігається в інтервалі $1 \dots 10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, тоді як у напівпровідниках вона у тисячі разів вища.

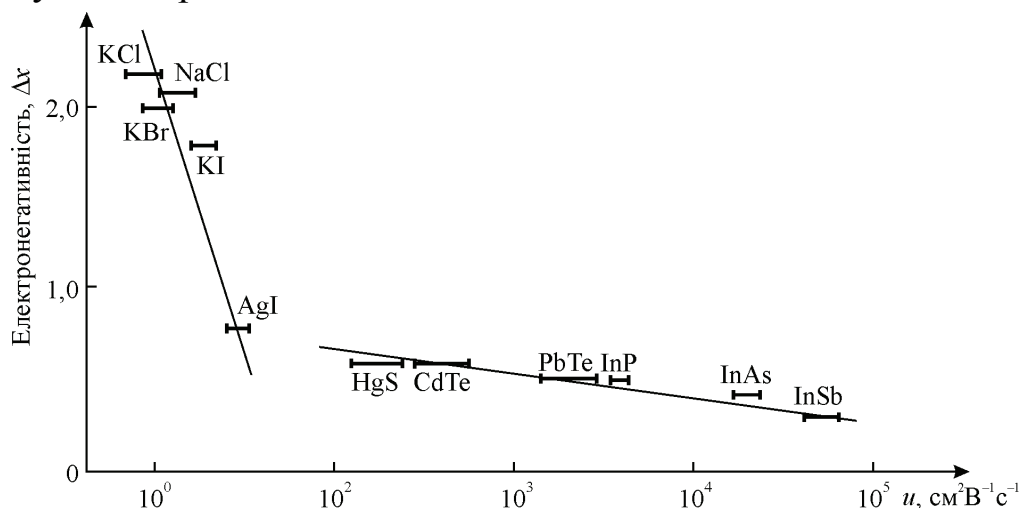


Рис. 2.10. Кореляція між рухливістю електронів та електронегативністю атомів (іонів)

Рухливість носіїв заряду залежить від їх ефективної маси: $u = q\tau/m_{\text{еф}}$. Електрони й дірки у кристалах є квантовими збудженими станами, що характеризуються відповідно негативним ($-e$) і позитивним ($+e$) зарядами. Варто зауважити, що маса електрона або дірки у кристалі може істотно відрізнятися від маси m_e електрона у вакуумі, більше того, вона залежить від напрямку руху електронів або дірок як анізотропна (тензорна) величина, тому для опису електронного механізму електропровідності діелектриків і напівпровідників вводять поняття «*ефективна маса*» $m_{\text{еф}}$. Низька рухливість носіїв заряду в діелектриках свідчить про те, що ефективна маса електронів і дірок часто виявляється аномально високою – у десятки і сотні разів більшою за $m_{\text{еф}}$ металів і напівпровідників.

Власна електронна провідність можлива у діелектриках тільки у разі підвищених температур, оскільки до діелектриків належать такі кристали, розмір забороненої зони («енергетичної щілини» в електронному спектрі) яких перевищує 2,5...3 еВ, тому термічна активація (генерація) власних носіїв за нормальних умов, тобто за температури близько 300 К, не може зумовити помітну *власну* електропровідність. Струм визначається внеском як електронів, так і дірок у провідність $\sigma = e(nu_n + pu_p)$, де n – концентрація електронів; p – концентрація дірок. Рухливість електронів і дірок залежить від часу їх релаксації τ_n і τ_p та ефективної маси $u_n = e\tau_n/m_n$; $u_p = e\tau_p/m_p$.

Домішкова електронна провідність в умовах нормальних і знижених температур у діелектриках є найбільш імовірною. У цьому разі зазвичай спостерігають або електронний, або дірковий внесок у перенесення заряду залежно від характеру домінуючої домішки: для донорної домішки основними носіями заряду є електрони, а неосновними – дірки (такий діелектрик, як і напівпровідник, називають *електронним*, або *n-типу*); в акцепторній домішці електрони захоплюються домішковими атомами, тому основними носіями заряду будуть дірки, тобто вакантні квантові стани у валентній зоні діелектрика чи напівпровідника (такий діелектрик називають *дірковим*, або *p-типу*). Відповідно до цього в ньому виникають за певних умов (у деякому інтервалі температур) електронні або діркові полярони.

Як власні, так і домішкові носії заряду в твердих діелектриках виникають переважно через термічну активацію. Якщо появу носіїв заряду спричиняє освітлення або опромінення діелектрика чи сильне електричне поле, то їх називають *нерівноважними*, а після припинення дії активаційного чинника концентрація носіїв заряду різко знижується до рівноважної. Температурна залежність σ визначається температурною залежністю рухливості й концентрації електронів і дірок.

Рухливість носіїв заряду порівняно повільно змінюється з температурою. Якщо переважним механізмом гальмування носіїв заряду є їх розсіювання на *акустичних фононах*, то зниження рухливості з температурою описується формулою $u_n = aT^{-3/2}$, тому що з підвищенням температури кількість фононів збільшується пропорційно T , а їх середня швидкість пропорційна $T^{1/2}$ (у разі, коли температура досить висока, щоб знехтувати розсіюванням носіїв заряду на заряджених атомах домішок). Розсіювання електронів (або дірок) на *оптичних фононах* змінюється з температурою повільніше: $u_n = bT^{-1/2}$. Можна вважати, що рухливість знижується з підвищенням абсолютної температури за гіперболічним законом: $u_n \sim 1/T$.

Концентрація носіїв заряду, на відміну від їх рухливості, характеризується досить різкою (експоненціальною) температурною залежністю. У разі рівноважних носіїв заряду та порівняно високих температур розподіл Фермі–Дірака переходить у класичний розподіл Больцмана. Можна показати, що концентрація носіїв заряду експоненціально зростає з температурою: $n \sim \exp(-W/kT)$, де W – ширина забороненої зони. Температурна залежність провідності добре апроксимується формулою $\sigma = A \exp(-B/T)$.

Температурна залежність власної електронної провідності (характерна для діелектриків у разі підвищених температур) у масштабі $\ln \sigma = 1/T$ характеризується похилою прямою: $\ln \sigma = \ln A - B/T$ (див. рис. 2.7, а). Зазвичай на цій прямій виникає злам (див. рис. 2.7, б), зумовлений тим, що за низьких температур електропровідність має *домішковий* характер, у той час як за високих температур переважає *власна* електропровідність. Однак у багатьох діелектриках температурний хід електропровідності істотно

відрізняється від показаних на рис. 2.7, *а* і *б* простих закономірностей, що буде пояснено у підрозд. 2.5.

Дослідження температурної залежності дрейфової рухливості носіїв заряду свідчать про її відмінність від холлівської, зокрема про надзвичайно низьке значення рухливості, яке в десятки і сотні разів менше, ніж у напівпровідниках. Особливості поглинання світла і температурної залежності термоерс також свідчать про якісно відмінний характер електронної провідності більшості діелектриків порівняно з напівпровідниками типу кремнію, що важко пояснити з позицій зонної теорії, оскільки електронна провідність твердих діелектриків може зумовлюватися переміщенням у зовнішньому електричному полі поляронів.

Поляронна (стрибкова) електропровідність. Вільні електрони *в діелектриках* перебувають у частково зв'язаному стані. Це явище особливо характерне для іонних кристалів, оскільки в них кулонівська взаємодія між електронами й іонами кристалічної ґратки досить велика, внаслідок чого поблизу електрона або дірки кристалічна ґратка деформується.

Полярони – це заряджені квазічастинки, які утворюються в діелектриках завдяки поляризаційній деформації деякої наноділянки кристала, що зумовлено впливом електричного поля локалізованого електрона (або дірки). Поляроном називають ділянку порушеної ґратки навколо електрона або дірки, тобто електрон (дірка) поляризує своїм електричним полем ґратку діелектрика (частина атомів чи іонів злегка зміщується), а електрон локалізується в області цього порушення. Така локалізація відбувається зазвичай у досить малому об'ємі (кілька елементарних комірок) і зберігається тривалий час (відносно атомних масштабів руху).

Полярон у кристалічній ґратці переміщується за рахунок енергії теплових флуктуацій швидким «стрибком» на сусідню ділянку ґратки, час самого «стрибка» набагато менший від часу автолокалізації електрона, при цьому разом з електроном або діркою переміщується і вся порушена область кристалу, що й зумовлює підвищену ефективну масу полярона.

Розміри полярона $r_{\text{пол}}$ залежать від розміру спотвореної області. Розрізняють полярони великого радіуса (ПВР), якщо область порушення

набагато перевершує параметр a – розмір елементарної комірки, тобто $r_{\text{пол}} \gg a$, та полярони малого радіуса (ПМР), якщо область порушення регулярної ґратки порівнянна з параметром ґратки, тобто $r_{\text{пол}} \approx a$.

Виникнення поляронів зумовлено електрон-фононою взаємодією, яка може бути значною для оптичних фононів у іонних кристалах. Виникнення поляронного стану не відповідає *адіабатичному наближенню* (про незалежність руху іонних остовів і електронів), яке покладено в основу *зонної моделі* твердих тіл, тому зонна теорія не може пояснити низьку рухливість носіїв заряду в діелектриках (див. рис. 2.10).

У разі слабкої електрон-фононої взаємодії утворюється ПВР, який майже не змінює властивостей мобільних електронів (дірок) у ґратці, тобто поляризаційні порушення кристалічної ґратки незначні, а їх область набагато перевищує сталу ґратки, тому умови переміщення електронів і дірок у разі ПРВ з підвищенням температури знижуються.

Для ПМР, навпаки, розмір області порушення ґратки невеликий, але порушення значне. Воно йде за рухом заряду, що в десятки разів знижує рухливість поляронних носіїв заряду, збільшуючи їх ефективну масу. Образно описуючи це явище, кажуть, що електрон є «одягненим у фононну шубу». Утворення ПМР відповідає сильній електрон-фононній взаємодії, яка визначається іонною поляризованістю кристалічної ґратки, яку кількісно оцінюють за параметром $(1/\epsilon_{\text{опт}} - 1/\epsilon_{\text{іон}})^2$. Поляризація охоплює лише одну-три комірки, але спотворення кристалічної ґратки стають суттєвими. Локалізація електрона (дірки) у разі ПМР відбувається в дуже малому об'ємі, але на порівняно великий час – близько 10^{-10} с.

У квантовій теорії співвідношення невизначеностей для енергії та часу записують у вигляді $\Delta W \Delta t \geq \hbar$. Ширина енергетичної зони для «зонного» електрона або дірки $W = 1 \dots 2$ еВ. Отже, такий електрон не може бути локалізованим у ґратці на час, що перевищує 10^{-15} с, оскільки для більш тривалого часу хвильові функції електрона «розпливаються» по всьому кристалу. Однак для ПМР ширина зони становить близько 10 еВ, що й зумовлює можливість тривалої автолокалізації цієї квазічастинки.

Завдяки порівняно високій стабільності ПМР їх переміщення у кристалічній ґратці діелектрика відбуваються за рахунок теплових флуктуацій – як і у разі іонної електропровідності (підрозд. 2.3). «Стрибок» автолокалізованого електрона (дірки) в сусідню область ґратки визначається ймовірністю того, що у цій області за рахунок теплових коливань ґратки буде створена така сама або менша потенціальна яма.

У зовнішньому електричному полі теплові стрибки ПМР набувають напрямленості, тобто у діелектриках виникає стрибова провідність. Однак, на відміну від високої рухливості «зонних» електронів, що обумовлюють електропровідність напівпровідників типу германію або кремнію, рухливість ПМР не тільки дуже мала, але й характеризується на температурній залежності $u_{\text{пол}}$ широким мінімумом із подальшим максимумом (рис. 2.11).

Загалом зниження рухливості поляронів з підвищенням температури (як і для електронів у напівпровідниках за нормальних і підвищених температур) зумовлено їх розсіюванням на коливаннях ґратки. Проте за невисоких температур поява поляронних станів ускладнена тим, що вони виникають за рахунок теплового руху ґратки (захоплення і локалізації теплових зміщень ґратки навколо електрона або дірки). Справді, у міру підвищення температури безладний тепловий рух іонів у кристалічній ґратці стає все більш інтенсивним – підвищується концентрація фононів, тому за час своєї автолокалізації полярони «вкриваються більш важкою шубою» (фононним конденсатом), тобто великою кількістю зміщених із

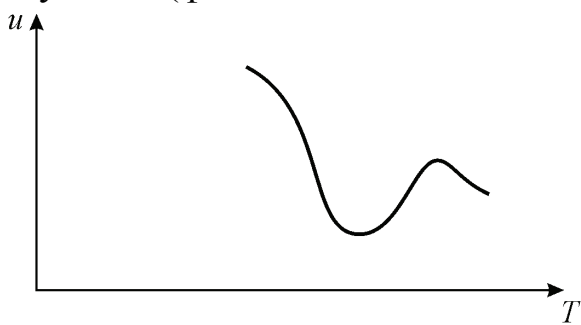


Рис. 2.11. Температурна залежність рухливості поляронів малого радіуса

рівноважного положення іонів. Відповідне підвищення ефективної маси знижує рухливість полярона, тому спостерігають мінімум на залежності $u(T)$, але потім з підвищенням температури стійкість полярного оточення електрона (або дірки) знижується і рухливість поляронів зростає до *максимуму* на за-

Отже, електрони і дірки в більшості кристалічних діелектриків «одягнені у фононні шуби». Виникнення поляронного стану енергетично вигідне, оскільки поляризація кристалічної ґратки знижує енергію носіїв заряду. Полярони зумовлені електрон-фононою взаємодією, якою у зонній теорії зазвичай нехтують, тому зонна теорія не пояснює малої рухливості електронів і дірок у діелектриках (значення $\mu_{\text{пол}}$ у $10 \dots 10^3$ разів менше порівняно з напівпровідниками).

Низька рухливість і мала концентрація електронів та дірок приводять до незначного внеску електронної провідності у *слабких* електричних полях, тобто виконується закон Ома, коли електричне поле не може змінити ні концентрації, ні рухливості носіїв заряду. Однак у *сильних полях* роль електронної провідності різко підвищується (див. підрозд. 10.4), оскільки за рахунок енергії електричного поля передусім може зрости *рухливість* носіїв заряду порівняно з їх поляронним станом, а також різко збільшитися *концентрація* вже звільнених електронів у зоні провідності (або дірок у валентній зоні) внаслідок механізмів ударної іонізації та інжекції вільних носіїв заряду з електродів.

2.5. Електропровідність діелектриків з неупорядкованою структурою

До діелектриків з неупорядкованою структурою належать стекла, полімери, кераміка (полікристалічний матеріал) та аморфні діелектрики. Загальною властивістю керамічних матеріалів є брак орієнтації у взаємному розміщенні зерен і розміри кристалітів, що змінюються в широкому діапазоні значень. Можливі й інші форми неупорядкованості: розшарування фаз, металічні вкраплення в діелектричній матриці, мікропори, мікротріщини тощо. З огляду на це механізм транспортування зарядів у таких речовинах відрізняється від транспортування зарядів у кристалічних структурах. Порушення впорядкованої структури розміром $10^{-5} \dots 10^{-7}$ см призводить до сильних просторових флуктуацій багатьох параметрів твердого тіла, зокрема рухливості носіїв заряду. Одночасно з рухливістю носіїв заряду в неупорядкованих середовищах флуктуюють також межі

дозволених зон, які відображають взаємозв'язок між типом хімічного зв'язку та електричними властивостями.

Аморфні тверді діелектрики за деякими електронними властивостями подібні до відповідних властивостей кристалів. Оскільки формування енергетичних зон визначається передусім перекриттям хвильових функцій електронів близько розміщених атомів, тобто близьким порядком у розміщенні атомів, то для аморфних діелектриків, як і для кристалів, характерна наявність енергетичних зон, які підтверджують численні експерименти. Разом з тим унаслідок порушення далекого порядку різкі межі між дозволеними і забороненими зонами розмиваються, тому щільність станів електронів та дірок не перетворюється в нуль (рис. 2.12, а), як у забороненій

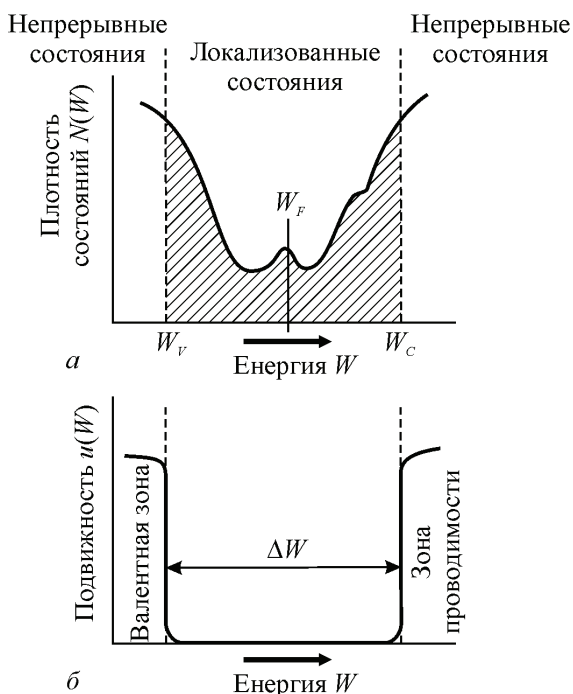


Рис. 2.12. Модель енергетичних зон в аморфному діелектрику:
а – типовий розподіл щільності станів $g(E)$ електронів за енергіями (E_F – рівень Фермі);
б – залежність рухливості (u) носіїв заряду від енергії

зоні кристалічних діелектриків, а між зоною провідності й валентною зоною істотно знижується.

Неперервна щільність станів, зайнятих електронами аж до рівня Фермі, мала б у таких *кристалах* призводити до металічної провідності. Однак, як теоретично показав П. Андерсон, унаслідок наявності структурного безладу власна функція електронів, поряд з просторово-неперервним рішенням, має і *локалізовані рішення* (локалізовані стани). Залежно від виду структурного безладу і щільності можливих станів можна встановити різку енергетичну межу, вище якої електрони рухаються вільно, а нижче якої (у разі $T = 0$) – зовсім нерухомі, тобто локалізовані. Отже, у неупорядкованих (зокрема аморфних) речовинах є

зони *рухливості* носіїв заряду, розділені «розривом» саме у рухливості, а не в густині станів (рис. 2.12, б).

Електропровідність аморфних діелектриків може бути зумовлена різними механізмами: якщо рівень Фермі розміщений поблизу валентної зони або зони провідності, то перенесення заряду реалізується за звичайним механізмом зонного типу; якщо ж переважна більшість електронів перебуває на локалізованих станах поблизу рівня Фермі, а дозволена зона вилучена – за стрибковим механізмом провідності. Стрибкова провідність відбувається завдяки електронним переходам між локалізованими станами і характеризується малою рухливістю носіїв заряду, оскільки ймовірність стрибка зумовлена малим перекриттям «хвостів» локалізованих хвильових функцій електронів.

Якщо для більшості термічно активованих механізмів експоненціальне підвищення провідності σ з температурою зумовлено збільшенням концентрації носіїв заряду в зоні провідності, то у разі стрибкового механізму – підвищенням ймовірності електронних переходів. Температурну залежність стрибкової провідності згідно з Н. Моттом описують виразом

$$\sigma \sim \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right), \quad (2.13)$$

де α – параметр, що характеризує швидкість спаду хвильової функції локалізованого електрона з відстанню R ; W – різниця енергій двох станів; k – стала Больцмана. За умови $\alpha R_0 \gg 1$, де R_0 – середня відстань між найближчими сусідами, за достатньо високої температури стрибки відбуваються лише між найближчими сусідами, тоді провідність експоненціально залежить від температури: $\sigma \sim \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$. Якщо значення αR_0 наближене

до одиниці або менше за одиницю, а також за низьких температур, то реалізується стрибкова провідність зі змінною довжиною стрибка, а температурну залежність провідності підпорядковано закону Мотта:

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right], \quad (2.14)$$

де $T_0 \approx \frac{16}{\alpha^3 k N(E_F)}$ і $N(E_F)$ – щільність станів поблизу рівня Фермі.

У двовимірному випадку (тонкі плівки, коли провідність реалізується по межах зерен у кераміці) температурну залежність стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка описують виразом

$$\sigma = \frac{2\pi ce^2}{h} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (2.15)$$

$$\text{де } T_0 \approx \frac{3}{\alpha^2 k N(E_F)}.$$

У змінному електричному полі енергії, необхідної для стрибка, досягають не лише за рахунок поглинання фононів, але й за рахунок квантів енергії електричного поля $\hbar\omega$. Це зумовлює *частотні стрибки* заряду за станами поблизу рівня Фермі, які супроводжуються характерною залежністю провідності:

$$\sigma(\omega) \approx \frac{\pi}{3} e^2 k T \left[N(E_F) \right]^2 \alpha^5 \omega^S, \quad (2.16)$$

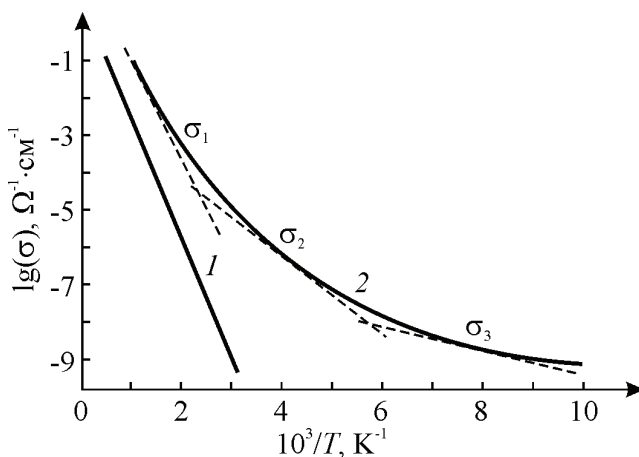


Рис. 2.13. Типовий вигляд температурної залежності провідності діелектриків:
1 – кристал; 2 – неупорядковані тверді тіла;
 σ_1 , σ_2 , σ_3 – провідності за зоною вільних станів, за локалізованими станами «хвостів» зон провідності й валентної зони, за локалізованими станами поблизу рівня Фермі відповідно

де показник ступеня S для частот 1...10 МГц (зазвичай використовуваних в експериментах) наближений до значення 0,8...1 і зменшується з підвищенням частоти.

Під час аналізу температурної залежності провідності доводиться розглядати різні механізми перенесення заряду залежно від температурного інтервалу. Загалом електропровідність діелектрика з неупорядкованою структурою може виглядати так, як на рис. 2.13 (крива 2).

Для мікроелектроніки важливими діелектриками є аморфні нітрид кремнію Si_3N_4 та оксид кремнію SiO_2 . На межі з кремнієм шар SiO_2 дає малу щільність поверхневих станів ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$), характеризується висо-

кою хімічною стабільністю, низькою провідністю і високою пробивною напругою, тому цей діелектрик широко застосовують як підзатворний діелектрик у транзисторах на основі структур «метал–діелектрик–напівпровідник» (МДН), однак для зменшення розмірів мікроелектронних пристроїв важливі й інші оксиди, особливо ті, що мають підвищену діелектричну проникність. Спостерігається кореляція: чим більша ϵ , тим менша заборонена зона (рис. 2.14), а отже, тим вища провідність діелектрика, що вкрай небажано у мікроелектронних пристроях.

Тонкі плівки з аморфного Si_3N_4 та оксинітриду кремнію $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ розглядають як альтернативу плівкам з оксиду кремнію у кремнієвих мікроелектронних приладах завдяки кращим діелектричним і зносостійким якостям та більшій хімічній стійкості. Нітрид кремнію характеризується діелектричною проникністю $\epsilon \approx 7$ і порівняно вузькою забороненою зоною (близько 5 еВ), але, на відміну від оксиду кремнію, має високу концентрацію електронних і діркових пасток (близько 10^{19} см^{-3}), енергія активації яких становить до 2,0 еВ. Дуже важливо, що нітрид кремнію має ефект пам'яті, тобто здатність локалізувати (захоплювати на пастки) інжектовані у нього електрони і дірки з надзвичайно *тривалим часом життя* в локалізованому стані (до 10 років за температури 85 °С). Заряди за таких умов локалізуються на межі $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ у місці локалізації надлишкового кремнію у вигляді зв'язків Si–Si. Ефект пам'яті в нітриді кремнію використовується в енергонезалежних приладах флеш-пам'яті, що замінюють магнітні, оптичні й тверді диски комп'ютера.

У невпорядкованих композитах розглядають кілька механізмів перенесення заряду: стрибкова провідність, пружне і непружне тунелювання та багатофононний процес перенесення заряду.

Стрибкова провідність в аморфних матеріалах у загальному випадку характеризується експоненціальною температурною залежністю

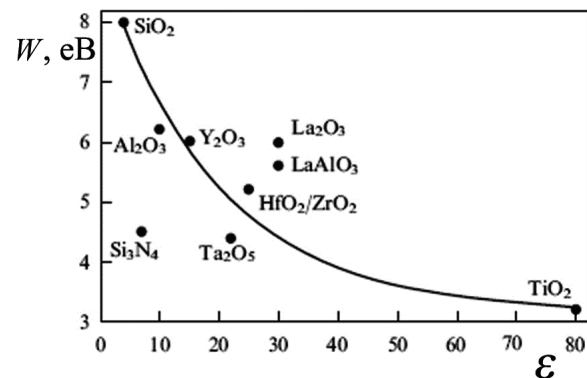


Рис. 2.14. Кореляція між шириною забороненої зони і діелектричною проникністю

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^x, \quad (2.17)$$

де σ_0 і T_0 – константи, а показник степені x визначається розмірністю системи D . У літературних джерелах описано декілька моделей стрибкової провідності, що призводять до різних значень показника x . Стрибкова провідність може проходити за нелокалізованими станами, за локалізованими станами у «хвостах» зон провідності й валентної зони, а також за локалізованими станами поблизу рівня Фермі. Стрибкову провідність за локалізованими станами поблизу рівня Фермі зі змінною довжиною стрибка (модель Мотта) описують рівнянням

$$\sigma = e^2 R^2 \nu_{ph} g \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (2.18)$$

де $B = \frac{16}{a^3 k g(E_F)}$; e – заряд електрона; R – довжина стрибка; ν_{ph} – фононний фактор; k – стала Больцмана; $g(E_F)$ – щільність станів.

Термоактивована стрибкова провідність між *найближчими сусідніми* станами (закон Арреніуса)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

де E_a – енергія активації стрибка, значення якої відповідає ширині зони локалізованих станів.

Температурну залежність провідності у разі **пружного тунелювання** електронів між гранулами неупорядкованої системи через *діелектричний бар'єр* описують співвідношенням

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-2\left(\frac{C}{kT}\right)^{1/2}\right),$$

де σ_0 і C – сталі.

У разі *непружного тунелювання* електронів між гранулами через *локалізовані стани* в каналі, що містить n локалізованих станів, залежність $\sigma(T)$ має такий вигляд:

$$\sigma = AT^{n-2/(n+1)},$$

де A – параметр, який прямо пропорційно залежить від глибини залягання локалізованого стану в околі бар'єра та обернено пропорційно – від середньої відстані між гранулами та густини речовини.

Багатофононний процес перенесення заряду відбувається в неупорядкованих матеріалах, у яких найбільш імовірні електронні переходи, що супроводжуються фононними взаємодіями, коли радіус локалізованого стану є великим – як у переходах між станами в області хвостів зон (наприклад, за поверхневої провідності неупорядкованих діелектриків, а також у матеріалах з іонним або частково іонним типом зв'язку, тому що в них обсяг електрон-фононної взаємодії набагато вищий, ніж у матеріалах із ковалентними зв'язками. Температурна залежність провідності у цьому разі така:

$$\sigma = \sigma_0 T^n, \quad n > 1,$$

де n – кількість фононів, що беруть участь у процесах електроперенесення; значення n залежить від складу і технології виготовлення матеріалу.

2.6. Нелінійна провідність в умовах інжекції носіїв заряду

Різкі зміни – стрибки провідності залежно від напруженості змінного електричного поля – можна спостерігати не лише поблизу фазового переходу чи в разі електричного пробою, але й під час інжекції електронів і дірок у діелектрик або напівпровідник. Процеси інжекції відбуваються в порівняно сильних електричних полях і призводять до різних нерівноважних явищ. Найбільш важливі явища зумовлює струм, обмежений просторовим зарядом (СОПЗ).

Надлишкові електрони або дірки, введені у кристал з електродів методом інжекції, дозволяють отримати важливу інформацію про концентрацію і структуру дефектів у діелектриках та широкозонних напівпровід-

никах, оскільки багато структурних дефектів у кристалах стають своєрідними «вловлювачами-пастками», що захоплюють інжекційні носії заряду. Вивчаючи вольт-амперні характеристики СОПЗ, можна оцінити концентрацію дефектів та енергії локальних станів – *рівні вловлювання* («рівні прилипання»), *рівні рекомбінації* зарядів тощо.

Найбільш ґрунтовно вивчено процеси *монополярної інжекції*, коли у кристал вводяться носії тільки одного типу (або електрони, або дірки), тоді інжекція відбувається з одного електрода: у діелектрик проникають або електрони з катода, або дірки з анода. У разі *біполярної інжекції* електрони і дірки вводять у кристал окремо з двох протилежних електродів.

Монополярна і біполярна інжекції носіїв заряду – це нерівноважні процеси, за яких порушується електрична нейтральність в об’ємі кристала. Натомість рівноважні носії (наприклад, теплові) генеруються попарно й електричної нейтральності не порушують. Унаслідок порушення електро-нейтральності в діелектрику утворюється просторовий (об’ємний) заряд, який частково захоплюють дефекти-вловлювачі. За наявності просторового заряду залежність густини струму від напруженості поля стає нелінійною (закон Ома порушується).

Аналогією інжекційних процесів може бути добре вивчене явище *емісії електронів у вакуум з нагрітого катода*. Об’ємний заряд, створений емітованими електронами й розміщений над катодом, за рахунок кулонівського відштовхування електронів обмежує їх подальше випаровування і призводить до нелінійності електричного струму, що проходить через вакуумний діод:

$$j = aU^{3/2}d^{-2}, \quad (2.19)$$

де a – константа; d – відстань між катодом і анодом. У виразі (2.19) використано *електричну напругу* U у зв’язку з тим, що значення напруженості поля E не постійне у просторі між електродами. З тієї ж причини густина струму змінюється обернено пропорційно *квадрату* (а не першому степеню) відстані між електродами. Отже, нелінійність провідності виникає вже за наявності об’ємного заряду у вакуумі, тобто виконується (замість закону Ома) *закон степеня трьох других*.

Закономірності інжекції електронів і дірок у діелектрик складніші від закономірностей емісії у вакуум: по-перше, у кристалах носії заряду взаємодіють з коливаннями кристалічної ґратки, внаслідок чого розсіюються та переходять у малорухомий поляронний стан; по-друге, дефекти кристалічної структури можуть захоплювати частину носіїв заряду й спонукати до їх локалізації у кристалі; по-третє, на відміну від вакуумного діода, у кристалі можлива *подвійна інжекція* і взаємна компенсація негативного та позитивного об'ємних зарядів, а також рекомбінація електронів і дірок.

На практиці реалізація інжекційних контактів – досить складне завдання, але ефективний рівень інжекції можна забезпечити і за блокувальних контактів за умови порівняно високої напруженості електричного поля й тонкого потенціального бар'єра на межі «метал–діелектрик», який уможлиблює тунелювання електронів. Для підвищення рівня інжекції застосовують також підсвічування діелектрика через напівпрозорий електрод (для генерації нерівноважних носіїв заряду використовують фотоэффект). Поширений спосіб підвищення інтенсивності інжекції – застосування металевого вістря, поблизу якого напруженість електричного поля різко підвищується. В усіх цих випадках густина струму інжекції, навіть обмеженого просторовим зарядом, стає у тисячі разів вищою за електронний струм, зумовлений рівноважними носіями заряду.

Монополярна інжекція. У діелектрику без структурних дефектів (пасток) просторовий заряд зумовлений порушенням електронейтральності й залежить від кулонівського відштовхування електронів у ґратці. Зміну густини струму, обмеженого просторовим зарядом, від електричної напруги описують виразом

$$j = u\varepsilon U^2 d^{-3}, \quad (2.20)$$

де u – рухливість носіїв заряду; ε – діелектрична проникність; d – відстань між електродами. Основні закономірності «безпасткового» СОПЗ – квадратична залежність струму від напруги й обернена кубічна залежність від товщини діелектрика – підтверджуються експериментально.

Вольт-амперну характеристику діелектрика, в якому немає рівнів уловлювання для електронів (дірок) і, крім СОПЗ, проходить струм, зумовлений рівноважними носіями заряду, показано на рис. 2.15. Залежність $j(U) = aU + bU^2$ складається з двох легко розділюваних областей. У першій області (за малої напруги, нижчої за U_1) електричний струм малий і густина струму пропорційна напрузі, тобто виконується закон Ома; в другій – починаючи з напруги U_1 , переважає СОПЗ, для якого характерна *квадратична* залежність струму від напруги, тому вище U_1 нахил характеристики $\lg j(\lg U)$ стає вдвічі більшим, ніж у першій області. Строго квадратичну характеристику СОПЗ використовують у достатньо чистих монокристалах, а іноді, наприклад, в аналогових пристроях обчислювальної техніки.

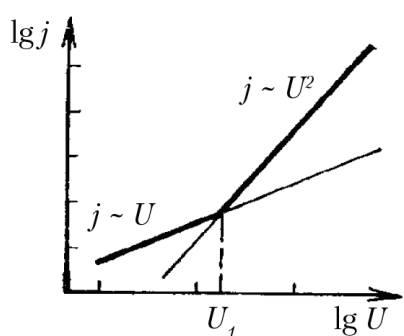


Рис. 2.15. Струм у кристалах без дефектів у разі монополярної інжекції (як і на рис. 2.16, кожна поділка на осях відповідає зміні струму або напруги на порядок)

Вольт-амперна характеристика діелектрика з дефектами-вловлювачами відрізняється від розглянутого ідеалізованого випадку. Крім лінійної області 1 і квадратичної залежності 2 для нерівноважної електропровідності $j(U)$, на рис. 2.16, *а* зображено також область *східчастого підвищення* струму (3) за напруги U_2 . Потім в області 4 залежність $j(U)$ знову стає квадратичною. Екстраполяція області 4 на малі напруги (область 2) свідчить про збільшення рухливості носіїв заряду вище від напруги U_2 .

За низьких рівнів інжекції (область 2) ефективна дрейфова рухливість електронів (дірок) знижується внаслідок того, що в околі структурних дефектів відбуваються мікропроцеси захоплення і звільнення електронів дефектами-вловлювачами («прилипання електронів»). Таке гальмування на пастках знижує рухливість носіїв заряду і рівень СОПЗ порівняно з бездефектними кристалами. Якщо ж напруга $U > U_2$, то всі пастки-вловлювачі стають заповненими, і струм східчасто підвищують ті носії заряду інжекції, які не гальмуються на пастках-уловлювачах (область 3). З огляду на це

за значенням напруги U_2 обчислюють *концентрацію* дефектів структури, а за значенням стрибка струму – *глибину залягання* рівнів уловлювання у «забороненій зоні» діелектрика або напівпровідника. Чим ближче рівні «прилипання» N_n до дна зони провідності E_n , тим меншим стає стрибок струму в області 3, відповідно для дірок глибину «рівня прилипання» N_p відраховують від поверхні валентної зони E_v .

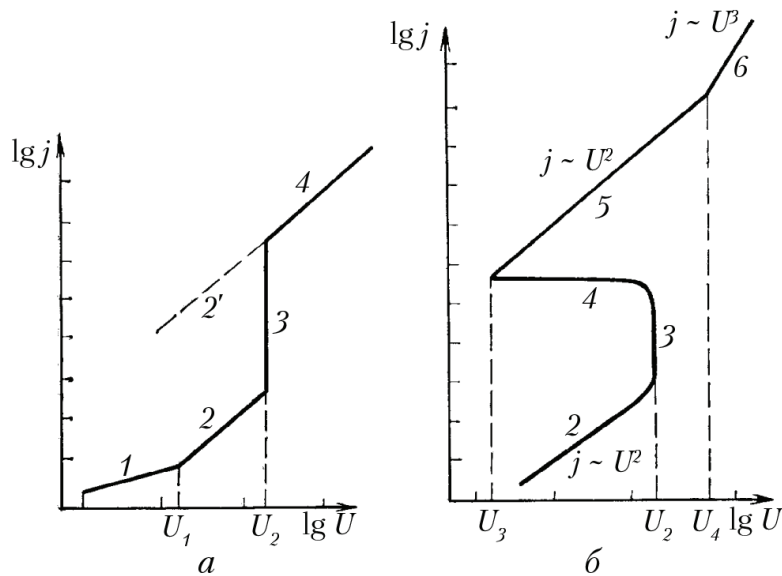


Рис. 2.16. Струм у кристалах із дефектами в разі монополярної (а) і біполярної (б) інжекції

Наведений на рис. 2.16, а приклад відповідає тому випадку, коли всі дефекти однакові, а їх рівні залягають неглибоко (вище від рівня Фермі, оскільки $U_1 < U_2$); якщо $U_1 > U_2$, вертикальний стрибок густини струму в області 3 починався б уже в області виконання закону Ома (в області 1). Отже, навіть за виглядом вольт-амперної залежності СОПЗ у процесі монополярної інжекції можна встановити, чи пастки-вловлювачі є *мілкими*, чи *глибокими*.

Якщо ж у структурі наявні кілька типів дефектів, енергетичні рівні яких перебувають у забороненій зоні на різній глибині, то на залежності $j(U)$ з'являється кілька вертикальних областей, кожна з яких дозволяє визначити як концентрацію, так і глибину залягання відповідних рівнів. Якщо енергетичні рівні розподілено у деякому інтервалі в забороненій зоні, то область 3 на рис. 2.16, а матиме вигляд не вертикальної, а пологої лінії,

за кутом нахилу якої можна знайти функцію розподілу рівнів «прилипання» за енергіями.

Дані про енергетичні характеристики дефектів важливі для розроблення нових діелектричних і напівпровідникових матеріалів, призначених для використання у приладах електронної техніки. Описана методика за порівняно нескладних електричних вимірювань (вольт-амперних характеристик) дозволяє охарактеризувати мікроскопічну структуру кристалів.

У техніці можна також використовувати різко нелінійну область вольт-амперної залежності СОПЗ у кристалах із дефектами, оскільки іноді на ділянці 3 струм підвищується у тисячі разів. Прилади з такою характеристикою можуть бути основою стабілізаторів напруги й інших порогових пристроїв.

Біполярна інжекція носіїв заряду характеризується ще складнішими вольт-амперними залежностями, ніж монополярна. Один із типових варіантів такої характеристики зображено на рис. 2.16, б, при цьому передбачено, що діелектрик містить лише один тип неглибоких рівнів. Лінійну область, на якій виконується закон Ома, на рис. 2.16, б не показано. В області 2 пастки-уловлювачі, як і у разі монополярної інжекції, спричиняють зниження рухливості носіїв заряду.

Особливості подвійної інжекції проявляються в області 4 розглянутої характеристики. З підвищенням густини струму в області 3 електронні й діркові області просторового заряду взаємно проникають одна в одну: електрони нейтралізують дірковий об'ємний заряд біля анода, а дірки, у свою чергу, нейтралізують електронний об'ємний заряд біля катода. За цих умов обмежувальна дія просторового заряду значною мірою послаблюється, у результаті чого густина струму продовжує *підвищуватися зі зниженням напруги*, яка в області 4 залежності $j(U)$ спадає від монополярного порогового потенціалу U_2 до меншого значення U_3 . Області нестійкого струму між U_2 і U_3 характеризує наявність у діелектрику електронно-діркової плазми інжекції.

Різке зниження електричного опору діелектрика в області 4 (область «негативного опору») іноді трактують як «електричний пробій». Такому уявленню відповідає також підвищення тунелювання електронів поблизу

контактів, що постачають нерівноважні носії заряду. Справді, у діелектрику в околі нестійкості виникає не тільки *ударна іонізація* швидкими електронами, яка підвищує концентрацію носіїв заряду, але й спостерігається активізація *фотопроцесів* за рахунок інтенсивної рекомбінації електронів і дірок.

Однак, на відміну від справжнього пробою, за якого струм зростає *необмежено* і кристал руйнується, зростання струму в електронно-дірковій плазмі, утвореній за рахунок подвійної інжекції, обмежено: по-перше, через рекомбінацію електронів і дірок, якій сприяють окремі дефекти кристалічної ґратки – центри рекомбінації; по-друге, об'ємні заряди, дію яких лише частково нейтралізують носії заряду протилежного знака.

Отже, подвійна інжекція створює в діелектрику (або в широкозонному напівпровіднику) унікальний варіант «часткового пробою», який не приводить до необоротного руйнування кристала й розвитком якого можна керувати, змінюючи напругу (або параметри електричного кола з діелектриком). Нестійкість (область *негативного опору*), характерну для приладів з подвійною інжекцією, використовують для розроблення різних приладів електронної техніки: перемикальних пристроїв, генераторів тощо. Ефект *випромінювання світла*, що виникає внаслідок рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, покладено в основу роботи інжекційних лазерів, для яких застосовують широкозонні напівпровідники (які стають прозорими в довгохвильовій оптичній частині спектра і близькому ІЧ-діапазоні хвиль).

Зауважимо, що область 5 вольт-амперної характеристики $j(U)$ на рис. 2.16, б також задовольняє квадратичний закон СОПЗ в умовах високої рухливості носіїв заряду (аналогічно області 4 на рис. 2.16, а). Однак подальше підвищення напруги до значення U_4 змінює характер залежності $j(U)$, яка стає *кубічною*:

$$j = a \varepsilon u_n u_p \tau U^3 d^{-5}, \quad (2.21)$$

де ε – діелектрична проникність; τ – час життя носіїв заряду; a – параметр кристала; u_n та u_p – рухливість електронів і дірок відповідно. За значенням напруги U_4 можна розрахувати концентрацію *рівнів рекомбінації*. Варто

наголосити, що у разі подвійної інжекції залежність струму від відстані між електродами стає ще сильнішою, ніж за монополярної ($j \sim d^{-5}$). З огляду на це для дослідження й використання цього явища потрібні досить тонкі зразки діелектриків або напівпровідників і, відповідно, вдосконалена тонкоплівкова технологія.

Біполярна інжекція має багато інших варіантів вольт-амперних характеристик, що відрізняються від показаної на рис. 2.16, б. На особливості залежності $j(U)$ впливають глибина залягання рівнів «прилипання» електронів і дірок, рухливість носіїв заряду, ефективність їх рекомбінації, а також якість і характер інжекційних контактів.

Отже, інжекція електронів і дірок з металевих електродів у діелектрик зумовлює складні нелінійні залежності електронного струму від електричного поля. Дослідження струмів, обмежених просторовим зарядом, дозволяють пізнати природу дефектів кристалічної структури діелектриків і напівпровідників. У тонких плівках нелінійна провідність, спричинена інжекцією, виникає навіть за низької напруги, застосованої в технічних приладах сучасної електроніки.

2.7. Частотна залежність провідності

Часто для досліджень властивостей діелектриків, окрім температурної $\sigma(T)$, велике значення має також і частотна залежність провідності $\sigma(\omega)$.

Відповідно до фізичної природи носіїв заряду залежно від властивостей певного діелектрика значення провідності з підвищенням частоти може як збільшуватися, так і зменшуватися, зокрема зростання $\sigma(\omega)$ спричинено *запізненням повільних механізмів поляризації*. У цьому полягає зв'язок між поляризацією і провідністю, які можна розділити лише під дією постійної напруги.

Частотні залежності електропровідності діелектриків і напівпровідників різноманітної структури й хімічного складу в широкому ($10^{-4} \dots 10^8$ Гц) інтервалі зображено на рис. 2.17. Спільним для них є степеневий характер зміни $\sigma(\omega)$, установлений А. Іончером:

$$\sigma \sim \omega^n, \quad 0,7 < n < 1. \quad (2.22)$$

Залежність (2.22) властива багатьом механізмам локального переміщення заряджених частинок в електричному полі. Іони і полярони під час «стрибкового» руху між станами автолокалізації, диполі у процесі обертальних коливань між рівноважними положеннями, розділеними потенціальними бар'єрами, а також інші заряджені частинки й комплекси, які під впливом електричного поля можуть переміщатися в діелектрику в обмеженому просторі, з підвищенням частоти електричного поля зумовлюють провідність, частотний хід якої описують формулою (2.22).

Тепловий рух заряджених частинок, локалізація яких визначається набором потенціальних мінімумів і бар'єрів, у зовнішньому електричному полі приводить у діелектрику як до провідності, так і до поляризації.

За низьких частот ($\omega \rightarrow 0$) переважають процеси поляризації, тому що просторовий рух заряджених частинок у майже постійному полі обмежено потенціальними бар'єрами (дефектами структури і межами розділення), які перешкоджають повному перенесенню електричних зарядів від електрода до електрода.

У міру підвищення частоти спочатку одні, а потім інші заряджені частинки вже не встигають за чверть періоду прикладеної напруги досягти місць своєї локалізації та, безперервно прямуючи за зміною електричного поля, роблять внесок у провідність. З цієї причини внесок від їх руху в поляризацію «вимикається», внаслідок чого відбувається дисперсія (знижен-

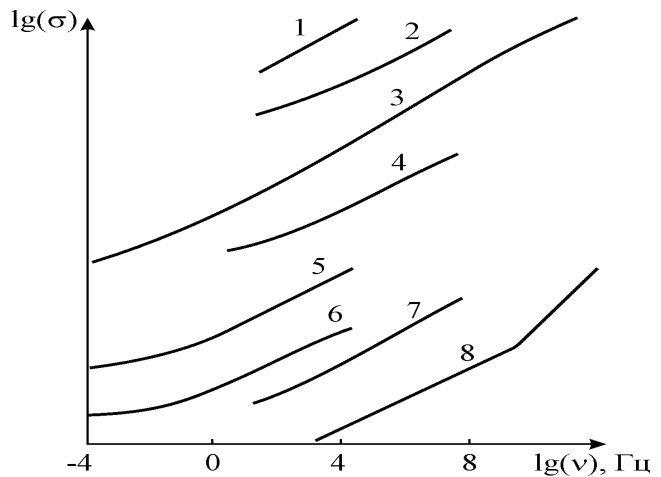


Рис. 2.17. Частотна залежність провідності деяких діелектриків з різними механізмами провідності й за різних температур (за А. Іончером):

- 1 – ковалентний кристал кремнію, (4,2 K), провідність якого зумовлена «стрибками» електронів; 2 – іонний кристал Al_2O_3 (77 K); 3 – молекулярний кристал антрацену (300 K); 4 – фосфатне скло $\text{P}_2\text{O}_5\text{--FeO--CaO}$ (300 K); 5 – монооксид кремнію (300 K); 6 – тонка плівка стеаринової кислоти (300 K); 7 – аморфний селен (300 K); 8 – аморфний As_2S_3 (300 K)

ня) діелектричної проникності ϵ . Велика розбіжність у розмірі потенціальних бар'єрів і у довжині вільного пробігу заряджених частинок зумовлює безперервне зростання провідності $\sigma(\omega)$ і відповідно зниження $\epsilon(\omega)$ у дуже широкому частотному інтервалі (рис. 2.17).

У швидкозмінному електричному полі починає проявлятися інерційність носіїв заряду, переміщення яких у разі досить високої частоти зміни поля стає неможливим. Малорухомі моліони не встигають зміститися в електричному полі навіть на інфранизьких частотах, унаслідок чого електрофорез зазвичай досліджують і використовують за постійної електричної напруги. Іонна провідність у діелектриках фактично запізнюється на радіочастотах і вже не виникає у діапазоні надвисоких частот. Найменш інерційною є електронна провідність, яка в діелектриках часто має поляронний характер і запізнюється за більш низької частоти, ніж у напівпровідниках.

Звичайний (зонний) механізм електронної провідності в напівпровідниках і металах не призводить до частотної залежності σ у всьому частотному діапазоні, який використовується в електроніці (до терагерців). Однак з підвищенням частоти рух електронів проявляє свою інерційність, але цей механізм дисперсії не має нічого спільного з механізмами, які характеризуються залежностями $\sigma(\omega)$ на рис. 2.17. Низька (порівняно зі струмами зміщення) електронна провідність діелектриків не дозволяє вивчати її запізнювання на інфрачервоних і оптичних частотах, але сам механізм такої дисперсії чітко простежується в металах.

Отже, інерційність електропровідності можна виявити навіть у русі електронів провідності у металів. У рівнянні руху електронів провідності у швидкозмінному електричному полі під час їх зміщення на відстань x слід урахувувати інерцію електронів – їх масу m і силу тертя – відношення імпульсу $m dx/dt$ до часу вільного пробігу τ . З урахуванням електричного поля, що виникає під час зміщення n електронів відносно позитивно заряджених іонів $(-nxe/\epsilon)$, можна отримати рівняння плазмових коливань:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{dx}{dt} = -e E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.23)$$

де $\omega_{\text{пл}}^2$ – частота коливань (плазмова частота), $\omega_{\text{пл}}^2 = ne^2 / m$.

У металах електронний «газ» високої концентрації проявляє свою інерцію на частотах $10^{16} \dots 10^{17}$ Гц і за більш високих частот зміщення електронів уже не встигає за зміною електромагнітного поля. За цих умов можна знайти діелектричну проникність металу, зумовлену зміщенням пов'язаних в *іонних остовах* (не валентних і не колективізованих) електронів.

З рівняння (2.23) можна отримати формули частотної зміни провідності й плазмової діелектричної проникності металу:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad \epsilon_{\text{пл}}(\omega) = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_{\text{пл}}^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right),$$

відповідні графіки до яких показано на рис. 2.18. Частотний хід провідності подібний до релаксацийної дисперсії діелектричної проникності: на частоті, яка дорівнює $1/\tau$, провідність знижується вдвічі, а поблизу частоти плазмового резонансу електропровідність перетворюється майже в нуль.

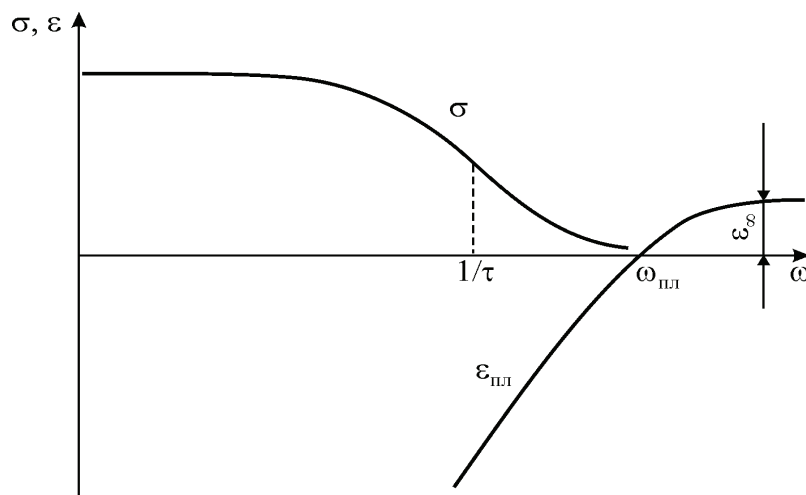


Рис. 2.18. Частотна залежність провідності й плазмового внеску в діелектричну проникність в околі плазмового резонансу

Частотна залежність $\epsilon_{\text{пл}}$ у діапазоні вище від плазмової частоти є аналогічною резонансній дисперсії осцилятора, оскільки в електропровідних середовищах (металах, напівпровідниках) нижче від частоти плазмового резонансу «вільні» заряди екранують електричне поле і фаза їх зміщення відповідає негативному внеску в діелектричну проникність, який стає тим більшим, чим вища концентрація носіїв заряду і чим нижча частота.

Поблизу частоти плазмового резонансу значення $\epsilon_{\text{пл}}(\omega) = 0$ за рахунок компенсації негативного внеску «вільних» зарядів позитивним внеском у ϵ від поляризації ґратки *іонних остовів*, яка встигає встановлюватися на більш високій частоті, коли $\epsilon_{\text{пл}}(\omega) \rightarrow \epsilon(\infty)$. Слід наголосити, що плазмові коливання електронів квантуються, а для їх опису вводять ще одну квазі-частинку – *плазмон*, який становить елементарне збудження коливань плазми. Через надзвичайно малу концентрацію носіїв заряду плазмові коливання в діелектриках фактично не вивчено. У напівпровідниках плазмони приводять до мінімального значення коефіцієнта відбиття електромагнітних хвиль (коли $\epsilon \approx 0$), за яким і розраховують $\omega_{\text{пл}}$, що характеризує відношення концентрації носіїв заряду до їх ефективної маси.

Наявність вільних носіїв заряду в *легованих* напівпровідниках і діелектриках *знижує* їх оптичний коефіцієнт заломлення n на значення

$$\Delta n = -\frac{n_0 \lambda^2 e^2}{8\pi^2 \epsilon_0 m_{\text{еф}} c^2},$$

де c – швидкість світла; λ – довжина світлової хвилі. Негативний плазмовий внесок особливо великий у тих речовинах, в яких мала ефективна маса електронів $m_{\text{еф}}$, зокрема у напівпровідниках типу $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (наприклад, у GaAs). Ефект плазмового зменшення коефіцієнта заломлення n використовують в інтегральній оптиці для виготовлення планарних світловодів, основною умовою поширення світла у шарі яких є змінене значення n . Світловод – це тонка (близько 1 мкм) оптично прозора (на робочій частоті) плівка чистого кристала, вирощена епітаксialьним способом на високолегованій підкладці з того самого кристала. Для GaAs за товщини світловоду 1 мкм і концентрації носіїв у підкладці $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ з наведеної

формули впливає $\Delta l = 0,01$, що цілком достатньо для отримання хвилеподібного ефекту.

Узагальнення

1. Залежно від фізичної природи носіїв заряду розрізняють електронну, іонну, поляронну і моліонну електропровідність діелектриків. Перенесення заряду в електричному полі можна поділити на дрейфовий (електрони, ПВР), стрибковий (ПМР, іони) і дифузійний (електрони, полярони, іони) механізми.

2. Значення провідності діелектриків залежить як від концентрації, так і від рухливості носіїв заряду. Висока поляризованість деяких діелектриків, з одного боку, знижує значення провідності, оскільки сповільнює рух носіїв заряду внаслідок їх автолокалізації: носії заряду оточуються зсувами іонів кристалічної ґратки (у твердих тілах) або зв'язуються з молекулами і частинками (у рідинах); з другого, поляризованість і висока діелектрична проникність послаблюють сили кулонівської взаємодії заряджених частинок і тим самим підвищують імовірність генерації носіїв заряду, тобто приводять до зростання їх концентрації, а отже, і провідності.

3. Електропровідність діелектриків залежить від багатьох факторів, зокрема $\sigma(T, E, \omega)$, експоненціально зростає з підвищенням *температури* і в сильних *електричних полях*, оскільки збуджуються нові носії заряду. В широкій смузі порівняно низьких частот ($10^{-2} \dots 10^8$ Гц) внесок у провідність дає повільна поляризація, внаслідок чого провідність зі зростанням *частоти* підвищується. У разі подальшого зростання частоти (на дуже високих частотах) унаслідок інерційності носіїв заряду провідність знижується.

4. Напрявлений рух іонів переносить не лише електричний заряд, але і частину речовини діелектрика. На відміну від електронної електропровідності, за якої електрони надходять у діелектрик із катода і переносять цей заряд через кристал до анода, в разі іонної провідності електроперенесення заряду супроводжується перенесенням речовини (масоперенесенням). З огляду на це значення іонного струму *має залежати від часу*, оскільки

концентрація носіїв заряду, наявних у діелектрику, поступово зменшується – іони накопичуються у приелектродних шарах. Носії негативного заряду (аніони) осідають і розряджуються біля анода, а носії позитивного заряду (катіони) осідають біля катода. Визначаючи кількість перенесеної іонами речовини, можна встановити, які саме іони беруть участь у процесі електропровідності в окремих діелектриках.

6. Поверхнева електропровідність діелектриків зазвичай має іонний характер, виникаючи завдяки зволоженню, окиснюванню і забрудненню поверхневих шарів у твердих діелектриках. У такому разі діелектрик характеризується *питомим поверхневим опором*, числове значення якого дорівнює опору квадрата поверхні досліджуваного матеріалу, якщо струм проходить через дві протилежні сторони цього квадрата.

7. Іонна провідність *рідких* діелектриків характеризується експоненціальним зростанням з підвищенням температури. Важливим фактом, установленим експериментально, є правило Вальдена, згідно з яким добуток провідності σ та в'язкості η не змінюється з температурою в широкому інтервалі: $\sigma\eta = \text{const}$.

8. У разі моліонної електропровідності у *рідких діелектриках* носіями заряду є макроскопічні частинки – моліони, які адсорбують з рідкого діелектрика вільні іони та електрони. Якщо діелектрична проникність дисперсної фази більша, ніж основної фази, то моліони заряджаються позитивно й у разі ввімкнення електричної напруги переміщуються до катода. Це явище називають *катафорезом*. У протилежному випадку моліони заряджаються негативно, що приводить до *анафорезу*.

9. У діелектриках з неупорядкованою структурою (скла, полімерах, кераміці, аморфних діелектриках) механізм транспортування зарядів відрізняється від транспортування зарядів у монокристалах. В аморфних діелектриках унаслідок порушення далекого порядку різкі межі між дозволеними й забороненими зонами розмиваються, так що щільність станів електронів і дірок не перетворюється в нуль, як у забороненій зоні кристалічних діелектриків. Більшість електронів перебуває на *локалізованих станах* поблизу рівня Фермі, а дозволена зона вилучена, тому переважним

є стрибковий механізм провідності. Стрибкова провідність відбувається завдяки електронним переходам між локалізованими станами і характеризується низькою рухливістю носіїв заряду, оскільки ймовірність стрибка зумовлена малим перекриттям «хвостів» локалізованих хвильових функцій електронів.

10. Нелінійна залежність електронного струму від напруги виникає в разі інжекції нерівноважних носіїв заряду в діелектрик. Якщо інжекція є монополярною, то СОПЗ у досконалих кристалах характеризується квадратичною залежністю від напруги, а у кристалах із дефектами СОПЗ має ділянку порогової залежності від електричного поля. У разі біполярної інжекції нейтралізація об'ємних зарядів приводить до вольт-амперної характеристики з негативним диференціальним опором.

Контрольні запитання

1. Які носії заряду характерні саме для діелектриків?
2. За яких умов виникає рівноважна концентрація носіїв заряду?
3. Чим відрізняються дифузійний і стрибковий механізми перенесення зарядів?
4. Як залежить від температури іонна електропровідність у діелектриках з упорядкованою і неупорядкованою структурою?
5. Як залежить від температури електронна електропровідність у діелектриках з упорядкованою і неупорядкованою структурою?
6. Чим відрізняються ефект пригнічування і нейтралізаційний ефект?
7. Чому рухливість носіїв заряду в діелектриках є невисокою?
8. Як за експериментальною залежністю $j(U)$ розрізнити монополярну і біполярну інжекцію?
9. Коли провідність із частотою зростає, а коли з підвищенням частоти спадає?
10. Як може впливати підвищена поляризованість діелектрика на електронну та іонну електропровідність?

3. ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ ПОЛЯРИЗАЦІЇ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Найважливішою властивістю діелектриків є *електрична поляризація*, індукована зовнішнім полем. В активних діелектриках поляризація не тільки індукується прикладеним ззовні електричним полем, але й може виникати спонтанно (самовільно), що зумовлено наявністю у них внутрішньо-кристалічної електричної взаємодії.

Електричні заряди у структурі діелектриків зазвичай пов'язані дуже сильно, тому концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках вкрай мала. З огляду на це надалі, розглядаючи поляризацію діелектриків, для спрощення вважатимемо, що електричної провідності у діелектрику немає ($\sigma = 0$).

3.1. Макроскопічний розгляд поляризації діелектриків

Оскільки електроіндукована поляризація відбувається під дією зовнішнього електричного поля, то електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, зміщуються з рівноважного стану, внаслідок чого в діелектрику індукується електричний момент: $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N q_i x_i$, де N – кількість заряджених частинок діелектрика; q_i – електричний заряд i -ї частинки; x_i – зміщення цього заряду з рівноважного стану під дією електричного поля \mathbf{E} . Одиниця виміру електричного моменту – кулон-метр: $[\mathbf{M}] = [\text{Кл} \cdot \text{м}]$.

Вектори електричного поля, індукції та поляризованості. Об'ємну густину електричного моменту називають *поляризованістю*: $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$, де V – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця виміру поляризованості P – кулон на квадратний метр ($\text{Кл}/\text{м}^2$). Вона відповідає й іншому визначенню поляризованості як густини *поверхневого зв'язаного заряду* на електродах поляризованого діелектрика (рис. 3.1, а).

Поляризованість (яку часто, але не зовсім точно, називають *поляризацією*) кількісно характеризує ступінь електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особ-

ливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища *напруженість електричного поля*, яку визначають за виразом $E = U/l$, де U – електрична напруга, прикладена до діелектрика; l – товщина діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля E – вольт на метр (В/м).

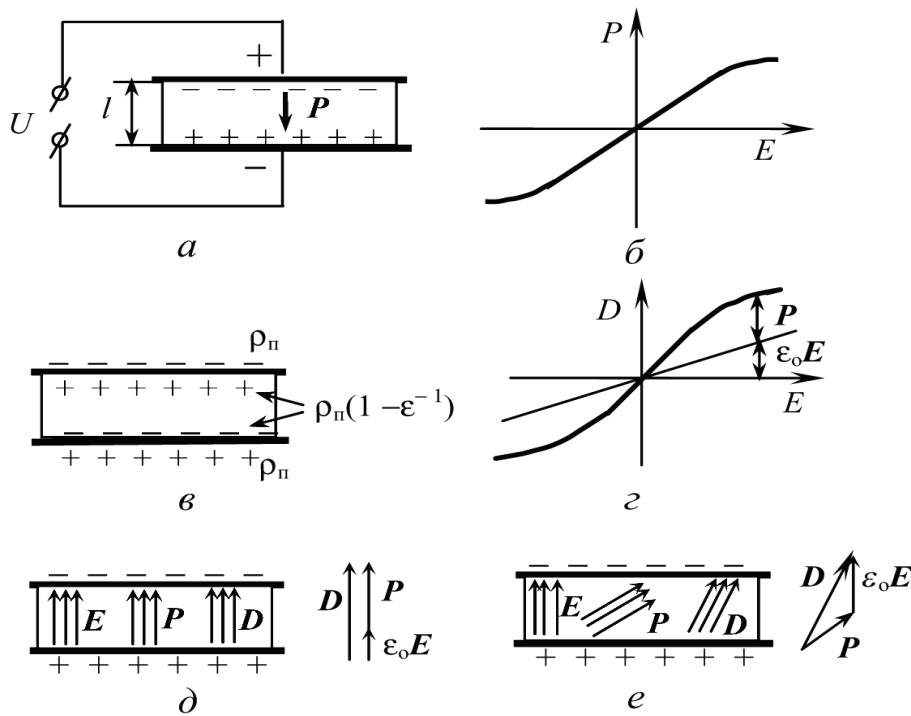


Рис. 3.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

У загальному випадку залежність $P(E)$ може бути складною функцією (рис. 3.1, б), але для більшості діелектриків, якщо електричне поле мале, зв'язок P та E можна вважати лінійним:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (3.1)$$

де χ – діелектрична сприйнятливість (безрозмірний параметр). Для вакууму $\chi = 0$, для більшості діелектриків $\chi = 0,5 \dots 10$, у різних кристалах $\chi = 10 \dots 1000$. Параметр $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м називають *електричною сталою*, котра в СІ узгоджує розмірності P та E (Ф – *фарада* – одиниця електричної ємності; $\Phi = [\text{Кл/В}]$).

Крім вектора поляризованості, для опису електричної поляризації вводять ще один параметр – *електричну індукцію*:

$$D = \varepsilon_0 E + P. \quad (3.2)$$

Індукцію визначають у тих самих одиницях, що й поляризованість: $D = [\text{Кл/м}^2]$; вона характеризується також поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами подати як електричний конденсатор (рис. 3.1, в), то електрична індукція характеризує *повний заряд* на електродах цього конденсатора: $D = \rho_{\text{п}}$, тоді як поляризованість P стосується лише тієї частини повного заряду, яка зв'язана зарядами протилежного знака, що прилягають до поверхні поляризованого діелектрика:

$$P = \rho_{\text{п}} (1 - \varepsilon^{-1}),$$

де $\rho_{\text{п}}$ – густина поверхневого електричного заряду на електродах. Параметр ε вводять як коефіцієнт пропорційності електричної індукції та напруженості поля:

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E. \quad (3.3)$$

Безрозмірний параметр ε – *відносна діелектрична проникність*, що зв'язана з *діелектричною сприйнятливістю* χ співвідношенням $\varepsilon = 1 + \chi$. Діелектричну проникність зазвичай знаходять за ємністю електричного конденсатора, зокрема у разі *плоского* конденсатора ємністю C , площиною S і товщиною h діелектрична проникність $\varepsilon = \frac{Ch}{\varepsilon_0 S}$. Саме такі конденсатори найчастіше використовують у техніці й під час досліджень.

За ємністю C *циліндричного* конденсатора із зовнішнім і внутрішнім діаметрами D і d відповідно й осью довжиною l можна обчислити $\varepsilon = \frac{C \ln(D/d)}{2\pi \varepsilon_0 l}$. Діелектрики такої форми типові, наприклад, для коаксіального кабелю або для циліндричного п'єзоелемента. Коли ж досліджується *сферичний* конденсатор (наприклад, гідроакустичний п'єзоприймач або сферичний піроелемент), то з його ємності C , зовнішнього та внутрішнього радіусів сфер r_2 і r_1 можна розрахувати $\varepsilon = \frac{C(r_2 - r_1)}{4\pi \varepsilon_0 r_1 r_2}$.

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (3.2) і (3.3) порушуються через те, що стає істотною діелектрична *нелінійність* (рис. 3.1, з): $\varepsilon = \varepsilon(E)$, оскільки $\chi = \chi(E)$. Нелінійність більшості діелектриків мала, і її потрібно враховувати лише в разі впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів $10^8 \dots 10^{10}$ В/м (тоді як електрична міцність $E_{\text{пр}}$ твердих діелектриків менша: $E_{\text{пр}} = 10^7 \dots 10^9$ В/м). Отже, у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них помітно проявляється нелінійність. Однак для деяких матеріалів (сегнетоелектриків) нелінійність може стати великою навіть у полях 10^6 В/м, тобто в електричних полях, значно менших за напруженість електричного пробію $E_{\text{пр}}$.

Нелінійність особливо велика нижче від точки Кюрі сегнетоелектриків, де вона зумовлена переполяризацією доменів – ділянками з однаково напрямленою спонтанною поляризацією. Діелектрична нелінійність – фізична основа для сучасних і перспективних застосувань сегнетоелектричних матеріалів у електроніці; одна з важливих технічних характеристик сучасних *електрострикційних матеріалів*, які виготовляють із сегнетоелектричної кераміки з розмитим фазовим переходом і високою діелектричною проникністю ($\varepsilon > 10^4 \dots 10^5$). Залежність $\varepsilon(E)$ виникає в них навіть за напруженості поля 10^5 В/м.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність $\varepsilon(E)$ або $\chi(E)$ доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + \dots \quad (3.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких належить, зокрема, електрострикційна кераміка, коефіцієнти при непарних степенях E стають нульовими, оскільки залежність $\varepsilon(E)$ є парною. Зважаючи на швидкозбіжність ряду (3.4), можна співвіднести параметр ε_2 з диференціальним параметром діелектричної нелінійності N_ε :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_2 E^2; \quad N_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E}; \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2E} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_\varepsilon}{2E}.$$

Для *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, потрібно враховувати як парні, так і непарні степені

в рівнянні (3.4), але, зважаючи на швидку збіжність ряду (3.4), достатньо лише коефіцієнта ε_1 , за допомогою якого можна виразити параметр нелінійності:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \quad \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \varepsilon N_\varepsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрішньо-кристалічного поля F (зв'язаного з полем E) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість* α .

На відміну від більшості діелектриків – електроізоляційних матеріалів, електричні властивості яких ізотропні (однакові в усіх напрямках), – активним діелектрикам зазвичай властива *анізотропія* електричних і пружних характеристик, тобто електричні й електромеханічні параметри п'єзоелектриків *відмінні у різних напрямках руху* кристала або текстури.

Варто зауважити, що напруженість електричного поля \mathbf{E} , поляризованість \mathbf{P} та електрична індукція \mathbf{D} – векторні величини, які у звичайних *ізотропних* діелектриках є колінеарними. Зв'язок цих векторів у електричному конденсаторі з металевими електродами, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 3.1, *е*.

Напрявленість векторів \mathbf{D} , \mathbf{E} і \mathbf{P} в *анізотропному* діелектрику різна. Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрямки всіх трьох векторів збігаються; якщо анізотропний – то електричне поле, збуджене зарядами на електродах конденсатора і напрямлене перпендикулярно до цих обкладинок (рис. 3.1, *е*), індукує поляризацію, напрямлену відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому *вектор \mathbf{P} не є паралельним векторові \mathbf{E}* .

Сумарний вектор електричної індукції \mathbf{D} також відрізняється за напрямком від вектора \mathbf{E} , унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок \mathbf{D} і \mathbf{E} , стає особливим параметром, відмінним у *різних напрямках*.

Тензор діелектричної проникності. На відміну від *скалярних* параметрів (зокрема густини ρ , температури T або питомої теплоємності C_V , що характеризуються одним числом), вектори задаються трьома числами – їх проекціями на координатні осі, тому полярні вектори \mathbf{D} , \mathbf{E} і \mathbf{P} можна подавати і без позначення вектора, але з одним нижнім індексом: $m, n = 1, 2, 3$. Перетворюючи один вектор в інший, наприклад описуючи електричну поляризацію

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n, \quad P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n \quad (3.5)$$

для анізотропних середовищ, потрібно використовувати компоненти **тензорів** ε_{mn} і χ_{mn} із двома індексами, один з яких походить від вектора «впливу» (в цьому разі E_n), а другий – від вектора «відгуку» (наприклад, P_m), напрямок якого не завжди відповідає напрямку впливу (див. рис. 3.1, е).

Отже, для аналізу електричних, механічних і електромеханічних властивостей кристалів треба використовувати тензори – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, у векторній алгебрі, на відміну від звичайної, введено поняття *градієнта* (наприклад, $\mathbf{E} = \text{grad } \varphi$, де φ – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла $\text{div } \mathbf{E} = \rho/\varepsilon_0$) та *ротора* (друге рівняння Максвелла $\text{rot } \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t$), при цьому вектори – це *тензори першого рангу* (їх записують з одним нижнім індексом: E_n, D_m, P_m).

Скалярні величини за цією класифікацією – *тензори нульового рангу* (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад, $\Delta Q = C_V \Delta T$, тобто зміна кількості теплоти дорівнює добуткові теплоємності на зміну температури).

Діелектрична проникність ε_{mn} і сприйнятливість χ_{mn} так само, як і електропровідність σ_{mn} , магнітна проникність μ_{mn} та деякі інші параметри анізотропних кристалів і текстур утворюють *тензори другого рангу*. Індеси, що повторюються у формулі (3.5), означають підсумовування. Наприклад, $D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n$ можна записати як

$$D_m = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^3 \varepsilon_{mn} E_n, \quad (m, n = 1, 2, 3).$$

Кожне з рівнянь (3.5) становить скорочений запис трьох рівнянь:

$$D_1 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3);$$

$$D_2 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3);$$

$$D_3 = \varepsilon_0 (\varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3).$$

Параметри ε_{mn} поєднують різні компоненти векторів D_m та E_n , наприклад, ε_{13} є матеріальною сталою, що пов'язує компоненту електричної індукції D_1 , індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля E_3 . В ізотропному діелектрику $\varepsilon_{13} = 0$ і $\varepsilon_{12} = 0$, а відмінні від нуля тільки ε_{11} , ε_{22} і ε_{33} , які мають однакові значення, тому їх можна записати як скалярну величину: $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$.

Компоненти тензора діелектричної проникності ε_{mn} доцільно подати у вигляді матриці:

$$\varepsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки і т. ін.) матриця (3.6) має тільки головну діагональ $\varepsilon_{mn} = \varepsilon$. Однак після тривалого прикладання сильного електричного поля сегнетоелектрична кераміка *поляризується* – в ній поле орієнтує домени так, що з'являється виділений напрямок – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки, тобто текстури, в якій виокремлено тільки одну вісь z (уздовж напрямку $z = 3$), граничні властивості спостерігають або вздовж цієї осі (ε_{33}), або перпендикулярно до неї ($\varepsilon_{33} = \varepsilon_{11}$). Тоді матриця ізотропного діелектрика $\varepsilon_{із,д}$ матиме вигляд

$$\varepsilon_{mn \text{ із,д}} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix},$$

а матриця поляризованої кераміки

$$\epsilon_{mn} \text{ пол. кер} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У разі низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати шість (це максимальна кількість) різних компонентів. З матриці (3.6) формально випливає, що таких компонентів має бути дев'ять, але ϵ_{mn} – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності* σ_{mn}), тобто $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$ (або $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$), а матриця (3.6) симетрична до головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора ϵ_{mn} , окрім діагональних, стають нульовими. Геометричне уявлення про різні матеріальні тензори подано на рис. 3.2.

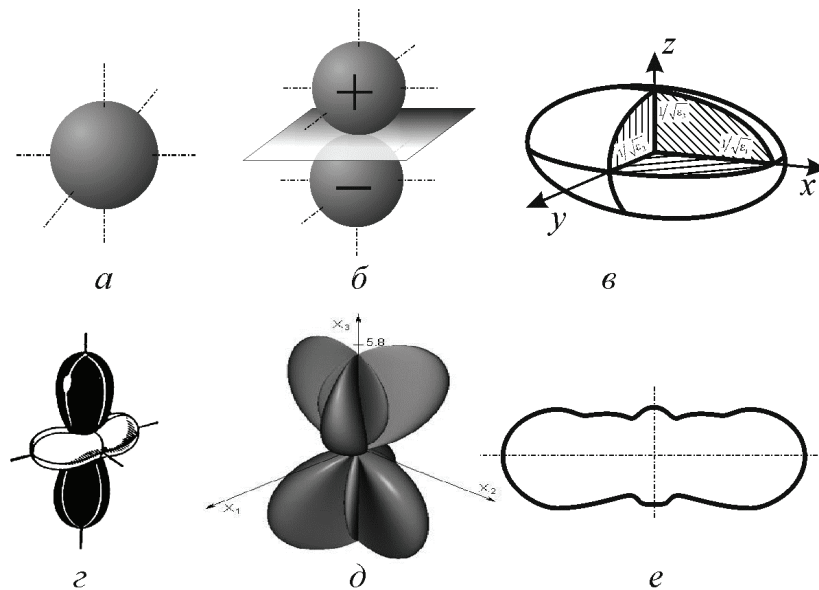


Рис. 3.2. Матеріальні тензори:

- a – нульового рангу (скаляр); b – першого рангу (пірокоефіцієнт);
- c – другого рангу (діелектрична проникність); d – другого рангу (коефіцієнт термічного розширення); e – третього рангу (п'єзомодуль);
- e – проекція тензора четвертого рангу (пружна піддатливість)

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці ϵ_{mn} можна зобразити осями еліпсоїда, зокрема *еліпсоїда діелектричної проникності*:

$$\frac{x^2}{\epsilon_{11}} + \frac{y^2}{\epsilon_{22}} + \frac{z^2}{\epsilon_{33}} = 1. \quad (3.7)$$

Діелектричний еліпсоїд, у якому всі три головні компоненти матриці ϵ_{mn} додатні, показано на рис. 3.2, в. Якщо ж деякі компоненти у рівнянні (3.7) від'ємні (наприклад, термічне розширення), то замість еліпсоїда для тензора другого рангу виникає більш складна фігура (рис. 3.2, г).

В ізотропних діелектриках $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$ і *діелектричний еліпсоїд* перетворюється в *кулю*, якою можна характеризувати тензор нульового рангу – скаляр. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$, але вони відрізняються від ϵ_{33} , тому діелектричний еліпсоїд стає *еліпсоїдом обертання*. Для такого типу активних діелектриків є два *головних значення* діелектричної проникності: ϵ_{11} і ϵ_{33} , які експериментально визначають уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї. Таким чином, в *анізотропних діелектриках* діелектрична проникність є не деяким числом (або кількома числами), а складною фізичною величиною, яку в просторі можна зобразити певною фігурою, зокрема діелектричним еліпсоїдом (рис. 3.2, в).

Наприклад, до кристалічних діелектриків належать (якщо $T = 300$ К) п'єзоелектрик кварц, для якого $\epsilon_{11} = 4,5$ і $\epsilon_{33} = 4,7$; сегнетоелектрик титанат барію з параметрами $\epsilon_{11} = 4000$ і $\epsilon_{33} = 200$; дигідрофосфат калію (*KDP*), в якому $\epsilon_{11} = 42$ і $\epsilon_{33} = 23$.

Кристали низької симетрії (триклінні, моноклінні й ромбічні) характеризуються діелектричним еліпсоїдом загального вигляду і трьома головними значеннями ϵ_{mn} (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі $\epsilon_{11} = 200$, $\epsilon_{22} = 8,5$ і $\epsilon_{33} = 7,5$). Діелектрична проникність кубічних (високо-симетричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl $\epsilon = 5,3$.

Коли дієвим (*інтенсивним*) параметром є електричне поле E_n , індукція D_m являє собою відгук (екстенсивний параметр). Для індукованої поляриза-

ції (що відбувається в діелектриках у зовнішньому електричному полі) використовують тензор ϵ_{mn} , інакше вводять тензор *діелектричної непрониємності* β_{mn} , обернений тензору діелектричної проникності: $\beta_{mn} = \epsilon_{mn}^{-1}$.

У рівняннях п'єзоефекту (їх розглянуто в розд. 6) недостатньо враховувати лише тензорний характер ϵ_{mn} і β_{mn} , оскільки на значення діелектричної проникності впливають також «механічні» умови, в яких перебуває п'єзоелектричний кристал або текстура. Якщо під впливом електричного поля п'єзоелектрик може вільно деформуватися, то його діелектрична проникність буде більшою, ніж тоді, коли механічні деформації заборонені. Цей важливий ефект зумовлений тим, що п'єзоелектрик є *електромеханічним перетворювачем*, тому підведена до нього електрична енергія спричиняє не тільки електричне зміщення електронів, іонів або диполів, але й *макроскопічну* пружну полярну деформацію *п'єзоелектрика як цілого*. У «механічно затисненому» кристалі (тобто в ідеальному випадку – коли деформації всього кристала заборонені) електрична поляризація зводиться лише до мікроскопічних зміщень електричних зарядів.

У зв'язку з цим розрізняють ϵ^X – діелектричну проникність *вільного кристала*, в якому механічні напруження $X = 0$ і поряд з іншими механізмами поляризації виникає п'єзоелектрична поляризація, та ϵ^x – діелектричну проникність *затисненого кристала*, де п'єзоелектричної деформації немає ($x = 0$), а діють лише *мікроскопічні* механізми поляризації. Для п'єзоелектриків завжди виконується нерівність $\epsilon^X > \epsilon^x$, оскільки ϵ^X містить додатковий механізм оборотної акумуляції енергії – пружне зміщення кристала як цілого. «П'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність може бути різним. Наприклад, для кварцу точні значення вимірювань такі: $\epsilon_{11}^X = 4,52$ і $\epsilon_{11}^x = 4,43$; $\epsilon_{33}^X = 4,70$ і $\epsilon_{33}^x = 4,64$; і в цьому кристалі $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 0,09$; $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 0,03$. У кристалі титанату барію за температури 300 К $\epsilon_{11}^X = 4000$ і $\epsilon_{11}^x = 2000$, $\epsilon_{33}^X = 200$ і $\epsilon_{33}^x = 90$, тому «п'єзоелектричний внесок» у діелектричну проникність у такому кристалі більший: $(\epsilon_{11}^X - \epsilon_{11}^x) = 2000$; $(\epsilon_{33}^X - \epsilon_{33}^x) = 110$. Цей внесок відрізняється від

інших великою анізотропією і становить близько половини від загального внеску в діелектричну проникність.

3.2. Класифікація механізмів електричної поляризації

Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можна розкрити за допомогою декількох порівняно простих моделей виникнення й змінювання електричного моменту в електричному полі. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул, доцільно застосувати прості моделі поляризації на основі класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, зв'язані електричні заряди *зміщуються* один відносно одного, внаслідок чого діелектрик стає поляризованим (тобто поляризація – це розділення зарядів, тоді як електропровідність – це перенесення зарядів). Зовнішнє електричне поле індукуює у частинках діелектрика елементарні електричні моменти $p = qx$, де q – значення електричних зарядів, що зміщуються; x – взаємне зміщення зарядів протилежних знаків.

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

- електрони, що зміщуються з рівноважних станів у атомах відносно позитивно заряджених ядер;
- іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній ґратці;
- диполі – полярні молекули або радикали, що під дією поля змінюють свою орієнтацію.

У п'єзоелектричних текстурх (сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені ділянки або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою *різних механізмів*. Якщо ці час-

тинки зв'язані у структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи можуть привести лише до *дуже малих* (порівняно з атомними розмірами) відхилень цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте, оскільки у процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* п'єзоелектрика, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або **поляризацією зміщення**.

Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 3.3, *а* і *б*. У неполяризованому стані ($E = 0$) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 3.2, *а*, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно, електричного моменту $p = qx$ у такій структурі немає, оскільки взаємного зміщення зарядів q^+ і q^- не сталося, тобто $x = 0$.

Прикладене зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного диполя і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається індукована електричним полем зміна поляризації (рис. 3.3, *б*). Такий вигляд має спрощений механізм **дипольної пружної поляризації**.

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми забезпечують пружне повернення системи зарядів до рівноважного незбуреного стану (рис. 3.3, *а*). Елек-

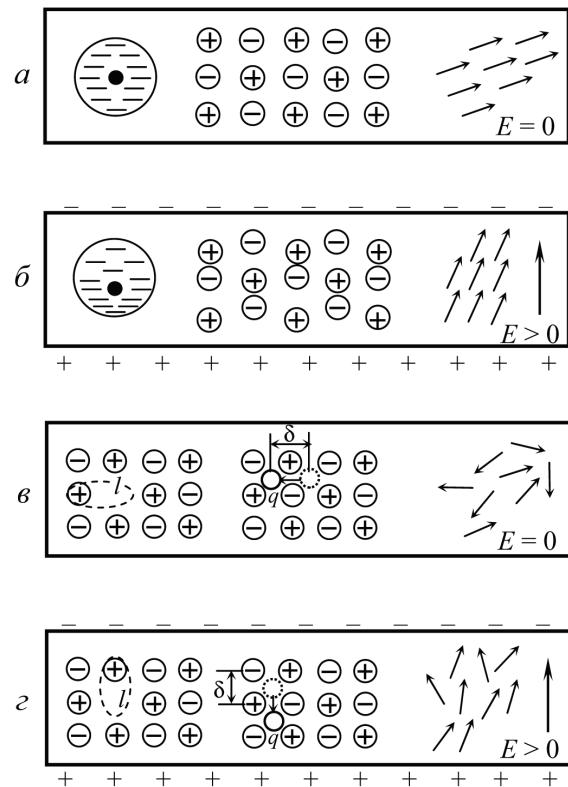


Рис. 3.3. Мікроскопічні механізми поляризації (фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля E та в разі його ввімкнення): *а, б* – три механізми пружної поляризації; *в, г* – три механізми теплової поляризації

трони займають симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться до їх стабільного (рівноважного) положення у вузлах кристалічної ґратки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Самовільно узгоджена дипольна поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні, але за певних умов, зокрема у *сегнетоелектриках*, поляризована ділянка, названа доменом, може залишатися повернутою.

Якщо ж прикласти електричне поле (рис. 3.3, б), то у кожному атомі, молекулі та іоні електронні орбіталі деформуються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра. Таким чином, у кожному структурному елементі виникає елементарна поляризованість $p = qx > 0$. У цьому й полягає механізм *електронної пружної поляризації*.

Якщо на *іонний кристал* не діє ззовні електричне поле (рис. 3.3, а, центральний фрагмент), то катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної ґратки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації), але в зовнішньому електричному полі (рис. 3.3, б) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи поляризовану ґратку з елементарними електричними моментами $q^+ - q^-$. Так виникає у кристалах *іонна пружна поляризація*, яка має велике значення для електричних властивостей іонних діелектриків.

На правому фрагменті (рис. 3.3, а і б) зображено третій механізм пружної поляризації – *пружний поворот диполів*, можливий лише у разі наявності у кристалі «внутрішньої полярності», яка відіграє визначну роль у багатьох активних діелектриках. Диполі у такій «полярній» кристалічній ґратці зв'язані та зорієнтовані під дією внутрішньо-кристалічного поля F , яке вони самі й створюють (рис. 3.3, а).

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 3.4, а. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона у кристалі, електрона в атомі, диполя у ґратці) розраховують за виразом $U = 1/2cx^2$, де c – коефіцієнт пружного зв'язку; x – пружне зміщення з рівноважного стану. Без

зовнішніх впливів зміщення $x = 0$ і частинка локалізована на дні параболічної потенціальної ями.

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додається енергія, нагромаджена ними в полі, $U = 1/2cx^2 - qx E$, унаслідок чого мінімум енергії зміститься у положення $x > 0$ (рис. 3.4, а), в якому зміщення частинок генерує елементарний електричний момент $p = qx$, що робить внесок в інтегральну поляризацію. Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного стану, і якщо $x = 0$, то пружна поляризація зникає.

Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (або макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* та *міграційної* поляризації. У разі *слабкого зв'язку в структурі* деяких електронів, іонів і диполів на процеси поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у діелектрику (рис. 3.3, в). Зауважимо, що на рис. 3.3, в, з виокремлено не основні структурні елементи діелектрика, а *домішкові* частинки, які є *слабозв'язаними* в його кристалічній ґратці, але все-таки *локалізованими* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщуючись на відстань атомних розмірів, тому їх стрибки в $10^4 \dots 10^6$ разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

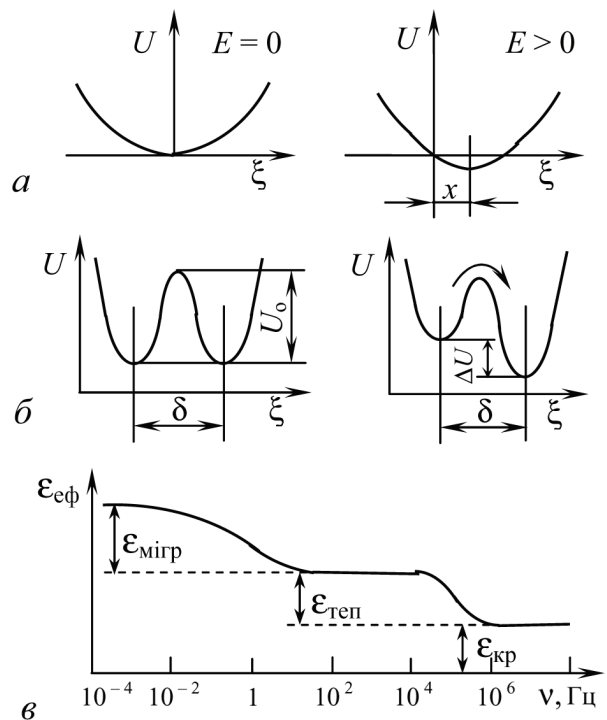


Рис. 3.4. Особливості різних механізмів поляризації:
а – зміна енергії у разі пружного (деформаційного) механізму;
б – зміна енергії у разі теплового (релаксаційного) механізму;
в – частотна зміна діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризації діелектрика

Електронна теплова поляризація зумовлена слабкозв'язаними електронами, наприклад електронами, що електрично компенсують структурні дефекти, приміром аніонні вакансії, коли немає частини негативних іонів (рис. 3.3, в, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна ґратка *завжди є електронейтральною*, тобто кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних.

Електрон, що компенсує аніонну вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують цю вакансію. Однак орбіталь цього електрона сильно деформована – вона витягується в напрямку аніонної вакансії саме для компенсації заряду, якого немає (рис. 3.3, в), що спричиняє самовільне утворення у ґратці кристала *локального електричного моменту* $p_0 = ql_0$, де l_0 наближено дорівнює параметру ґратки ($\sim 0,5$ нм). Значення цього моменту не залежить від наявності зовнішнього електричного поля, причому такий «власний» дипольний момент p_0 у тисячі й мільйони разів перевищує електричні моменти, індуковані зовнішнім полем під час пружної поляризації ($p = qx$, де x – індуковане пружне зміщення, $x \approx 10^{-6}$ нм).

Навіть якщо немає зовнішнього поля, час від часу під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи певний потенціальний (енергетичний) бар'єр U_0 (рис. 3.4, б). Це означає, що напрямок дипольного моменту p_0 змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить $10^{-24} \dots 10^{-26} \text{ м}^{-3}$, але вона значно менша за концентрацію основних (структурних) одиниць кристала (їх близько 10^{28} м^{-3})), макроскопічної поляризації у кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично.

Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямку (рис. 3.3, б), що й призводить до надлишкової орієнтації відповідно до прикладеного поля диполів «*електрон – катіон*» (рис. 3.3, г). Таким загалом є механізм електронної теплової поляризації, яку називають *тепловою* тому, що стрибки між катіонами

електрон здійснює під дією теплової енергії кристала, а електричне поле, що є енергетично слабким впливом ($\Delta U < k_B T$, рис. 3.4, б), зумовлює тільки деякий *перерозподіл* орієнтаційних положень власних локальних електричних моментів p_0 .

Механізм *іонної теплової поляризації* (рис. 3.3, в, г, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізму. Вважають, що у кристалічній ґратці наявні (або впроваджені) домішкові іони, наприклад позитивні, що мають малий іонний радіус. Вони розміщені у *міжвузлях* ґратки, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок *підвищення заряду* сусідніх аніонів. У *околі такого аніона* іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (рис. 3.4, б), які ускладнюються через змінювання локалізації, внаслідок чого домішковому іону доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент p_0 створюється між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки *в околі локалізації*, змінює напрямок свого електричного моменту p_0 . Якщо немає зовнішнього поля, то безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Натомість прикладене електричне поле F (рис. 3.3, г) спричиняє *асиметрію в напрямках перескоків*, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому разі – *теплова іонна*): $p(F)$. Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і тепла поляризація поступово зникає.

Енергетичний бар'єр U_0 , який має здолати домішковий катіон (рис. 3.4, б), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику: $U_0 \gg kT$. Однак імовірність теплових перескоків електронів або іонів (як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) підвищується зі збільшенням температури. Відстань теплових стрибків δ зумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежить від розміру зовнішнього поля F* (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем: $x \sim F$). У разі теплової поляризації зовнішнє елек-

тричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з другою стає глибшою на значення $\delta U < U_0$, яке залежить від прикладеного поля $\delta U = q\delta F$, тобто внеску електричної енергії на відстань теплового перескоку.

Дипольна теплова поляризація у кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 3.3, в, г (правий фрагмент). Без зовнішнього поля вже наявні («жорсткі») диполі розподіляються хаотично, а прикладене ззовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно в усіх дозволених напрямках, а в разі прикладання підвищується ймовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямку.

Теплові механізми поляризації повільніші порівняно з пружною поляризацією, оскільки система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час ($10^{-12} \dots 10^{-16}$ с). Навпаки, у разі *теплової* поляризації відбувається *термоелектродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри, тобто такий термічно активований процес перебігає порівняно повільно ($10^{-2} \dots 10^{-9}$ с). Варто зауважити, що час теплової релаксації значно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких певний механізм поляризації вже не встигає встановлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 3.1.

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається у разі *міграційної поляризації*, характерної для деяких активних ді-

електриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, вкраплень) зумовлює *об'ємнозарядну* поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, який містить неоднорідний діелектрик. Однак міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають *ефективною* $\epsilon_{\text{еф}}$.

Таблиця 3.1

Порівняння параметрів різних механізмів поляризації

Поляризація	Діелектричний внесок	Частота дисперсії, Гц, за $T = 300 \text{ K}$	Концентрація частинок у 1 м^3	Зміщення частинок, нм
Пружна: <i>електронна;</i> <i>іонна;</i> <i>дипольна</i>	2...16 1...1000 10...100	$10^{16} \dots 10^{15}$ $10^{14} \dots 10^{12}$ $10^{13} \dots 10^{12}$	10^{28} 10^{28} 10^{27}	10^{-6} 10^{-4} 10^{-3}
Теплова: <i>електронна;</i> <i>іонна;</i> <i>дипольна</i>	$10^{-3} \dots 10^3$ $10^{-3} \dots 10^3$ $10 \dots 10^3$	$10^5 \dots 10^{10}$ $10^4 \dots 10^7$ $10^6 \dots 10^9$	10^{25} 10^{25} 10^{27}	1 1 1
Міграційна: <i>електронна; іонна;</i> <i>макродипольна</i>	$10 \dots 10^4$	$10^{-3} \dots 10^3$	10^{25}	10^6
Електромеханічна	$10^{-1} \dots 10^4$	$10^5 \dots 10^8$	—	—
Електрокалорична	$10^{-1} \dots 10^2$	$10^{-4} \dots 10^{-1}$	—	—

У п'єзо- і піроактивних текстурах (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – домени різних орієнтацій та різного розміру, переполіаризацію яких також описує $\epsilon_{\text{еф}}$. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної $\epsilon_{\text{еф}} = \epsilon_{\text{мігр}}$ і теплової релаксаційної поляризації показано на рис. 3.5, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелек-

тричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала $\epsilon_{кр}$. Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватися і розсмоктуватися, внаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто $\epsilon_{мігр}$ зазнає *дисперсії*. У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$).

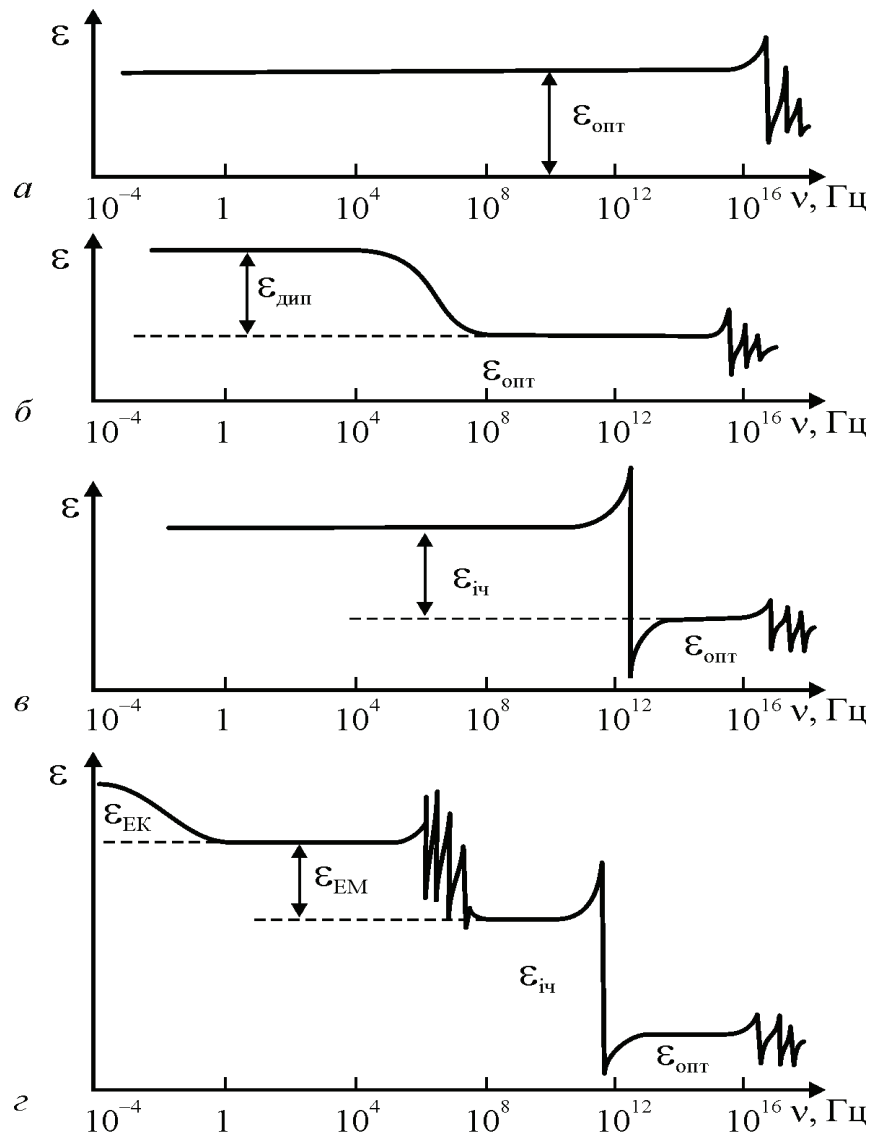


Рис. 3.5. Частотна залежність внесків різних механізмів поляризації в діелектричну проникність кристалів:

- a* – електронна пружна (оптична) поляризація; *б* – дипольна орієнтаційна
теплова поляризація; *в* – іонна пружна (інфрачервона) поляризація;
г – електромеханічний та електрокалоричний внески в діелектричну проникність

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію $\epsilon_{\text{тепл}}$, роблять діелектричний внесок зазвичай до частот $10^5 \dots 10^9$ Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність) $\epsilon_{\text{тепл}}$ також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна *інерційність* механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально розділити їх діелектричні внески залежно від дослідження властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод (*діелектрична спектроскопія*) придатний не тільки для виявлення внесків у діелектричну проникність $\epsilon_{\text{еф}}$ об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на ϵ . У цьому разі дисперсію ϵ визначають фундаментальними механізмами поляризації (рис. 3.5).

У *гомеополярних* (атомних) кристалах зі структурою алмазу (C, Ge, Si) та у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається лише *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому в усьому частотному інтервалі, використовуваному в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність ϵ відбувається тільки в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань (рис. 3.5, *а*). Характер цієї дисперсії – *резонансний*, тобто з підвищенням частоти значення ϵ спочатку збільшується, а потім різко зменшується. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через $\epsilon_{\text{опт}}$.

У *молекулярних* кристалах, структура яких має дипольні мотиви, крім електронної поляризації, на низькій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів (рис. 3.5, *б*), і розглядають диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у варіанті, показаному на рис. 3.5, *в*, у діапазоні дисперсії ϵ внесок орієнтаційної поляризації дипо-

лів $\epsilon_{\text{дип}}$ плавно знижується. Такий характер дисперсії ϵ називають *релаксаційним*.

В *іонних кристалах* (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія спостерігається на *інфрачервоних* частотах близько 10^{13} Гц (рис. 3.5, в), тому внесок від іонної поляризації позначають через $\epsilon_{\text{ІЧ}}$. Дисперсія цього діелектричного внеску, на відміну від релаксаційної дисперсії $\epsilon_{\text{дип}}$, є резонансною: у міру наближення до власної частоти іонних коливань $\epsilon(\nu)$ спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко знижується, іноді до від'ємних значень $\epsilon(\nu)$. (Природу резонансної дисперсії розглянуто в підрозд. 3.5.)

У *полярних кристалах* (зокрема, п'єзоелектричних), окрім діелектричних внесків $\epsilon_{\text{опт}}$ та $\epsilon_{\text{ІЧ}}$, діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний* $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ і *електрокалоричний* $\epsilon_{\text{ЕК}}$. Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується *резонансною дисперсією* $\epsilon_{\text{ЕМ}}$, а електрокалоричний – *релаксаційною*.

Зазначені механізми поляризації властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) як *ціле*, тому частота дисперсії $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*.

Теоретичні частотні залежності $\epsilon(\nu)$ зображено на рис. 3.5, а *експериментальні дані* частотного дослідження важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію (BaTiO_3) та дигідрофосфату калію KDP подано на рис. 3.6. В однодоменному кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в ІЧ-області (до 10^{12} Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. В кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином вимикається в діапазоні надвисоких (10^{11} Гц) частот (НВЧ).

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок ϵ_{EM} приблизно дорівнює внескові всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах $\epsilon^X \sim 4000$, а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску $\epsilon^x = 2000$. У кристалах KDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у ϵ^X майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

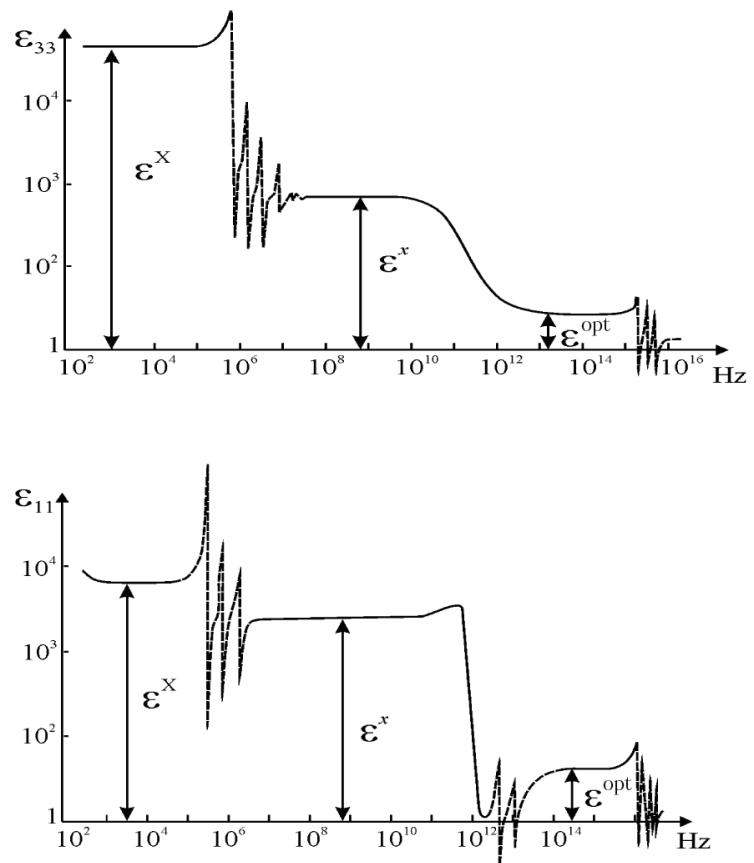


Рис. 3.6. Приклади застосування діелектричної спектроскопії для аналізу різних діелектричних внесків у кристалах

3.3. Особливості деформаційної поляризації

Електронна пружна поляризація. У зовнішньому електричному полі електронні оболонки атомів або іонів зміщуються відносно позитивно заряджених ядер. Оскільки маса ядер у $10^3 \dots 10^5$ разів більша від маси електронів, то йдеться про зміщення електронів, зміщення електронної хмари відносно ядра, тому і поляризацію називають *електронною*, а не «атомною» або «ядерною». За цих умов переважний внесок у поляризацію дають лише слабо зв'язані з ядром електрони, що містяться на зовнішніх оболонках атомів або іонів, особливо валентні електрони, які зміщуються під впливом поля більшою мірою, ніж сильно зв'язані з ядром електрони глибинних оболонок атома або іона.

Для електронної пружної поляризації найбільш важливими є такі дві особливості. По-перше, цей механізм поляризації є *загальним*, оскільки деформація електронних оболонок атомів або іонів у електричному полі відбувається в усіх без винятку діелектриках. По-друге, це *найменш інерційний* поляризаційний механізм, оскільки маса електронів набагато менша, ніж ефективна маса інших частинок (іонів або молекулярних диполів), що беруть участь у процесах поляризації. Швидке встановлення електронної поляризації дозволяє дослідити експериментально її внесок до статичної діелектричної проникності $\epsilon_{\text{стат}}$ певного діелектрика: $\epsilon_{\text{ел}} = n^2$, де n – оптичний коефіцієнт заломлення. З рівнянь Максвелла випливає, що $n = (\epsilon\mu)^{1/2}$, але на оптичних частотах $\mu = 1$ для всіх речовин.

Час установаження процесів електронної пружної поляризації оцінюють як $\tau = 10^{-16} \dots 10^{-17}$ с. В оптичному діапазоні хвиль частота електромагнітних коливань наближена до значення 10^{15} Гц, тому запізнення електронної поляризації, тобто частотна дисперсія ϵ , має відбуватися на більш високих частотах, ніж оптичні, тобто в ультрафіолетовій частині спектра ($10^{16} \dots 10^{17}$ Гц). Внесок електронної поляризації у значення діелектричної проникності часто позначають як $\epsilon_{\text{опт}} = \epsilon_{\text{ел}}$ (це більш зручно, тому що іноді деформація електронних оболонок атомів та іонів залежить від зміщення ядер і відбувається з меншою частотою, ніж звичайна електронна пружна поляризація).

Для спрощення викладок у подальшому розглядатимемо найбільш елементарні уявлення про механізми поляризації, тому електронну поляризованість розрахуємо на прикладі атома водню, найпростішою моделлю якого є модель Бора. Електричні заряди як протона, так і електрона $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, маса протона $m_{\text{пр}} = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса електрона $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28}$ г, тобто у 1840 разів менша. Відповідно до моделі Бора, електрон обертається навколо позитивно зарядженого ядра на відстані $r_e = 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м; напруження електричного поля, створюваного на такій відстані електричним зарядом протона, $E_r = 5 \cdot 10^{11}$ В/м. Якщо немає зовнішнього електричного поля, то ефективний центр негативного заряду збігається із центром позитивного заряду (рис. 3.7, а).

В електричному полі F , набагато меншому за поля E_r , електронна оболонка атома зміщується, і геометричний центр негативного заряду відхиляється на відстань x від центра позитивного заряду (рис. 3.7, б). В атомі індукується електричний момент p , пропорційний напруженості прикладеного поля F :

$$p = \alpha_e F = qx, \quad (3.7)$$

де α_e – електронна поляризовність, яку необхідно розрахувати.

Рівновага системи «протон–електрон» за умови впливу електричного поля забезпечується рівністю сили збурення $f_{зб} = qF$ і сили, яка прагне повернути неполярний стан і пропорційна деформації орбіти x , яка виникла у полі,

$$qF = cx. \quad (3.8)$$

З рівнянь (3.8) та (3.7) випливає, що поляризовність $\alpha_e = q^2/c$. Коефіцієнт «пружності» c у розглянутій моделі можна знайти, з'ясувавши фізичну природу сили повернення, що становить складову від сили кулонівського притягання (рис. 3.7): $f_{пов} = f \sin \theta$. Оскільки $f = q^2/4\pi\epsilon_0(r^2 + x^2)$, а $\sin \theta = x/(r^2 + x^2)^{1/2}$, з рівняння (3.8) можна отримати

$$cx = \frac{q^2 x}{(r^2 + x^2)^{3/2}}. \quad (3.9)$$

Унаслідок того, що поле F порівняно невелике ($F \ll E_r$), зміщення $x \ll r$, а отже, $x^2 \ll r^2$, тому вираз (3.9) спрощують, і для коефіцієнта «пружності» отримують вираз $c = q^2/4\pi\epsilon_0 r^3$; підставивши його у формулу для електронної поляризовності, можна записати

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3. \quad (3.10)$$

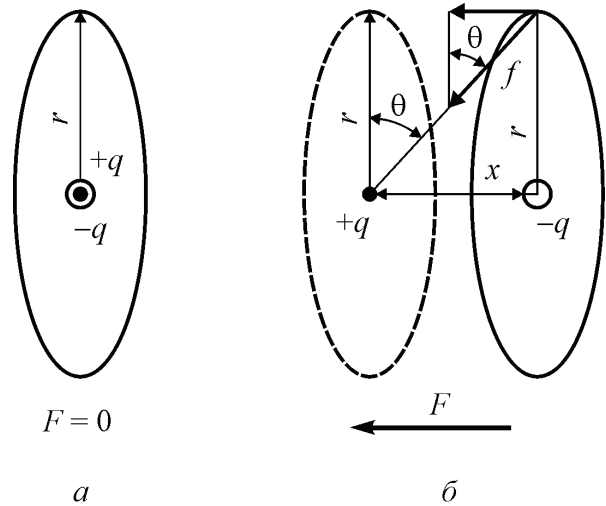


Рис. 3.7. Спрощена модель електронної (оптичної) поляризації

Коефіцієнт $4\pi\epsilon_0$ у формулі (3.10) необхідний для запису пружної поляризованості у СІ і забезпечує розмірність $[\alpha] = \Phi \cdot \text{м}^3$. Для порівняльного аналізу поляризованості різних атомів та іонів більш зручно оцінювати α_e як $4\pi\epsilon_0\alpha_{e.\text{від}}$, де *відносна* електронна поляризованість $\alpha_{e.\text{від}} = r^3$.

Відомо, що модель Бора є дуже наближеною, оскільки насправді електронна хмара не є локалізованою на сфері радіуса r , а розмита навколо протона. Точний квантовомеханічний розрахунок надає значення поляризованості $\alpha_e = 18\pi\epsilon_0 r^3$, яке у 4,5 рази більше, ніж за простою моделлю. Цю розбіжність можна пояснити тим, що у квантовомеханічній моделі електронна хмара є більш «розширеною», оскільки більш віддалені частини електронної хмари пов'язані з ядром слабше, тому вони суттєво підвищують поляризованість, яка значною мірою (за кубічним законом) залежить від віддалення електронного заряду від ядра.

Нелінійність поляризованості у сильних електричних полях за моделлю Бора можна врахувати, подавши залежність поляризованості від діючого електричного поля F у вигляді ряду

$$\alpha'_{e.\text{від}}(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \dots, \quad (3.11)$$

коефіцієнти якого знайдено з виразів (3.8) і (3.9), в яких не можна нехтувати малим значенням x порівняно з радіусом електронної орбіти r . Під час збільшення зовнішнього електричного поля у міру віддалення електронної орбіти кулонівська сила її притягання до ядра знижується, що й зумовлює підвищення поляризованості α'_e . З формули 3.9 впливає вираз

$$c = \frac{q^2}{(r^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{q^2}{r^3} \left(1 + \frac{x^2}{r^2}\right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.12)$$

з якого залежність поляризованості можна подати у вигляді ряду, що швидко збігається за параметром x^2/r^2 :

$$\alpha'_{e.\text{від}}(F) = \frac{q^2}{c} = r^3 \left(1 + \frac{x^2}{r^2}\right)^{\frac{3}{2}} = r^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{x^4}{r^4} - \frac{1}{8} \frac{x^6}{r^6} + \dots\right). \quad (3.13)$$

Індуковану полем F деформацію x , яка пропорційна цьому полю: $x = qF/c$, треба підставити у ряд (3.13), після чого порівняти його з рядом (3.11), у результаті чого знайти для коефіцієнтів у виразі (3.11) такі значення:

$$\alpha_0 = r^3; \quad \alpha_1 = 0; \quad \alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{r^7}{q^2}; \quad \alpha_3 = 0 \text{ і т. д.}$$

У ряді (3.11) достатньо знайти перший (після основного α_0) ненульовий коефіцієнт, оскільки нелінійність помітна тільки у дуже сильних полях. Коефіцієнти біля непарних степенів F дорівнюють нулю, що й слід було очікувати у такій *симетричній* моделі, а найближчий зі значущих коефіцієнтів – додатний, тобто у сильних полях $\alpha_e(F)$ підвищується. Нелінійність виникає тому, що сила, яка повертає до неполяризованого стану (притягання електрона до ядра), зменшується за законом $(r^2 + x^2)$, тоді як сила електричного збудження системи «електрон–ядро» залежить від значення F лінійно. Орбіта електрона розтягується, тому поляризованість $\alpha_{\text{ел}}$ має *зростати* зі збільшенням електричного поля, але не повинна залежати від зміни знака цього поля через симетричність обраної моделі (рис. 3.7).

Підвищення поляризованості з напруженістю електричного поля, відповідно, приводить до підвищення $\varepsilon_{\text{опт}}$, а отже, коефіцієнт заломлення n у сильному електричному полі світлової частоти має *зростати*. Цей ефект використовують у нелінійній оптиці для фокусування у діелектрику потужного лазерного випромінювання.

З результатів розрахунку простої моделі, отриманих для електронної поляризації в лінійному випадку, впливає, що електронна поляризованість атома водню дорівнює кубу радіуса електронної орбіти. Це означає, що поляризованість різко зростає в міру віддалення електронів від ядра. З цієї причини у розрахунках поляризованості атомів та іонів можна з досить точним наближенням урахувати лише зовнішні електронні оболонки атомів та іонів. Отже, поляризованість електронної пружної поляризації фактично пропорційна об'єму атомів або іонів, причому розміри атомів мають порядок 10^{-10} м, а значення поляризованості електронних оболонок атомів, іонів чи іонів – 10^{-30} м³.

Незважаючи на простоту моделі, розрахунок поляризованості атома водню дозволяє зробити важливі висновки про поляризованість інших атомів та іонів. Електронна поляризованість **атомів** різних хімічних елементів, які належать до однієї групи таблиці Менделєєва (розміщених в одному стовпці), має *підвищуватися* в міру збільшення атомних номерів, оскільки у цьому разі зростає як загальна кількість електронів, так і радіус зовнішньої електронної оболонки, яка для таких елементів має подібну будову. Наприклад, у ряді галогенів F, Cl, Br і I поляризованість α_e підвищується: 0,4; 2,4; 3,6; $5,8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ відповідно. Таким чином, якщо електронна структура зовнішніх оболонок подібна, то значення α_e зростає зі збільшенням порядкового номера елемента.

У разі збільшення порядкового номера елемента *вздовж періоду* (тобто вздовж рядка) таблиці Менделєєва електронна поляризованість атомів може як збільшуватися, так і зменшуватися залежно від того, що переважає: ефект збільшення кількості електронів чи ефект підвищення заряду ядер, який приводить до зменшення радіуса електронної оболонки. Наприклад, для елементів із порядковими номерами від 6 до 9, тобто для C^6 , N^7 , O^8 і F^9 , поляризованість дорівнює, відповідно, 0,94; 0,96; 0,64 і $0,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

Для більшості діелектриків, що є хімічними сполуками, найбільший інтерес становить поляризованість не атомів, а *іонів*, яка дозволяє оцінювати електронну поляризованість різних хімічних сполук без проведення складних оптичних і високочастотних досліджень. Значення поляризованості іона порівнюється з іонізаційним потенціалом – тією енергією, яку потрібно додати атому або іону, щоб відірвати електрон, що перебуває на зовнішній орбіті. Чим більший іонізаційний потенціал, тим сильніший зв'язок електрона з ядром і тим менша електронна поляризованість.

Для *негативних* іонів, що приймають електрони на зовнішні оболонки, поляризованість має бути значно більшою, ніж для позитивних іонів, які віддають валентні електрони. Поляризованість *позитивно* заряджених іонів менша, ніж у негативних іонів і нейтральних атомів з подібною електронною оболонкою. Так, у ряді O^{2-} , F^- , Ne, Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} і Si^{4+} значення

α_e знижується. В усіх цих іонах зовнішня електронна оболонка подібна до оболонки інертного газу неону і має будову s^2p^6 , але радіус її оболонки систематично зменшується, тому що заряд ядра послідовно збільшується на одиницю і притягання електронів до ядра посилюється, тому $\alpha_{e, \text{віль}} у зазначеному ряді відрізняється більш ніж на порядок: від значення $2,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для іона O^{2-} до $0,16 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для іона Si^{4+} .$

У речовинах з анізотропною структурою електронна поляризація є більш складною, ніж модель, показана на рис. 3.6, оскільки в електричному полі електронні орбіти різних типів, пов'язані як із полем ядра, так і одна з одною, деформуються по-різному. Однак припущення щодо сферичної симетрії у розподілі зарядів, зроблене для спрощення розрахунку, є хорошим наближенням структури s^2p^6 електронних оболонок. Під час утворення більшості іонів відтворюються електронні оболонки інертних газів, так що припущення про сферичну симетрію може бути основою у більшості оцінних розрахунків поляризованості.

Діелектрична проникність речовини залежить не лише від значення поляризованості, але й від концентрації атомів або іонів у одиниці об'єму діелектрика, тому об'єктивною оцінкою електричного моменту одиниці об'єму діелектрика є не $\alpha_{e, \text{віль}}$, а відношення $\alpha_{e, \text{віль}}/r^3$, яке дорівнює одиниці лише для найпростішої моделі атома водню. Однак відношення $\alpha_{e, \text{віль}}/r^3$ для більшості атомів та іонів дещо відрізняється від одиниці: наприклад, для іонів Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} це відношення менше одиниці, для більшості іонів воно дуже близьке до одиниці, але для іонів O^{2-} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Ce^{4+} більше одиниці.

Діелектрична проникність, зумовлена електронною поляризацією, має підвищуватися для діелектриків, які складаються з іонів з підвищеним відношенням $\alpha_{e, \text{віль}}/r^3$. Дослідження показують, що коефіцієнт оптичного заломлення n і діелектрична проникність $\epsilon_{\text{опт}} = \epsilon_{\text{ел}} = n^2$ кристалів, що містять іони O^{2-} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Ce^{4+} , зазвичай помітно перевищують значення n і $\epsilon_{\text{опт}}$ інших діелектриків. Усі ці оцінки є наближеними, але вони становлять інтерес, тому що дозволяють хоча б якісно передбачати, в яких діелектриках можна очікувати сильний прояв електронно-пружної поляризації.

Можливість керування значенням n за рахунок введення у діелектрик іонів з підвищеним значенням $\alpha_{\text{е.від}}/r^3$ використовують у сучасній технології інтегральних мікросхем. Наприклад, щоб отримати планарні світловоди, для підвищення коефіцієнта заломлення в поверхневому шарі скла або кристалів здійснюють дифузію іонів Ti^{4+} .

Для діелектриків, у яких переважає електронна поляризація (із твердих діелектриків це ковалентні та молекулярні кристали), характерні мала залежність діелектричної проникності від температури і виключно малі діелектричні втрати, навіть на високих частотах, а також незначне поглинання не тільки в оптичній, але і в ІЧ-області спектра.

Іонна пружна поляризація. Іони, що становлять електрично заряджені частинки, як і електрони, зміщуються в електричному полі з рівноважного стану, що приводить до індукованого електричного моменту. В разі зміщення іона зростає пружна сила, яка після вимкнення поля повертає систему іонів у незбурений стан.

Іонна пружна поляризація має такі особливості. По-перше, цей вид поляризації вже не є універсальним для всіх діелектриків (як електронний), а характерний лише для тих, у яких виражений іонний характер зв'язку в молекулах або кристалічній ґратці. Типовими діелектриками, в яких іонна поляризація відіграє визначну роль, є лужногалоїдні кристали (типу NaCl).

Пружна іонна поляризація впливає також на електричні та оптичні властивості напівпровідників групи $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (таких як GaAs) і $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (наприклад, CdS). Однак у ковалентних напівпровідниках (типу Si) такої поляризації немає – в них домінує механізм пружного зміщення електронних оболонок атомів. Для активних діелектриків – п'єзоелектриків, піроелектриків, сегнетоелектриків – іонна поляризація є основним механізмом електричного відгуку на прикладене поле.

По-друге, час встановлення цього механізму є значно більшим, ніж час встановлення електронної поляризації, що зумовлено великим значенням маси іонів порівняно з масою електронів. Однак час встановлення іонної поляризації ($\sim 10^{-13}$ с) набагато менший за характерні часи релаксації для теплової (10^{-6} с) та об'ємно-зарядової (10^{-2} с) поляризації діелектриків.

Ураховуючи це, можна експериментально знайти внесок іонної поляризації в діелектричну проникність певного діелектрика, дослідивши частотну залежність діелектричної проникності $\epsilon(\nu)$ (див. рис. 3.4). Дисперсія іонної поляризації має відбуватися в ІЧ-діапазоні частот, так що у НВЧ-діапазоні ($10^9 \dots 10^{11}$ Гц) іонна поляризація повністю встигає встановитися, тоді як теплова, і тим більше об'ємно-зарядова поляризація, запізнюються на більш низькій частоті й не дають внеску в ϵ на НВЧ.

Для розрахунку поляризованості іонної пружної поляризації α_i використовують просту модель цього механізму, показану на рис. 3.8, де два іони утворюють молекулу, але можуть також відповідати двом підграткам – катіонній та аніонній – вставленим одна в іншу, що утворюють найпростіший іонний кристал (типу Na^+Cl^-). У цій моделі враховано кулонівське притягання іонів та відштовхувальні сили, що виникають у разі взаємопроникнення їх електронних оболонок, а також, що заряд q сконцентровано у центрі іона, тобто r – це відстань між центрами іонів.

Із закону Кулона випливає, що енергія взаємного притягання іонів знижується пропорційно відстані між ними і становить $q^2/4\pi\epsilon_0 r$. Енергія відштовхування електронних оболонок різко зростає лише у разі сильного зближення іонів, що наближено описують степеневою функцією d/r^n , де параметр $n = 8 \dots 11$ залежить від властивостей тієї чи іншої пари іонів і особливостей кристалічної ґратки.

Коефіцієнт d можна встановити з інших параметрів цієї моделі. Сумарна крива потенціальної енергії має мінімум (рис. 3.8, *a*), що характеризує стійкий (рівноважний) стан системи іонів:

$$U(r) = \frac{d}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi r \epsilon_0}.$$

Для визначення константи d варто враховувати, що у рівноважному стані ($r = a$) сила, що діє на іони, дорівнює нулю, тобто

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=a} = 0, \text{ звідки } d = \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi n \epsilon_0}.$$

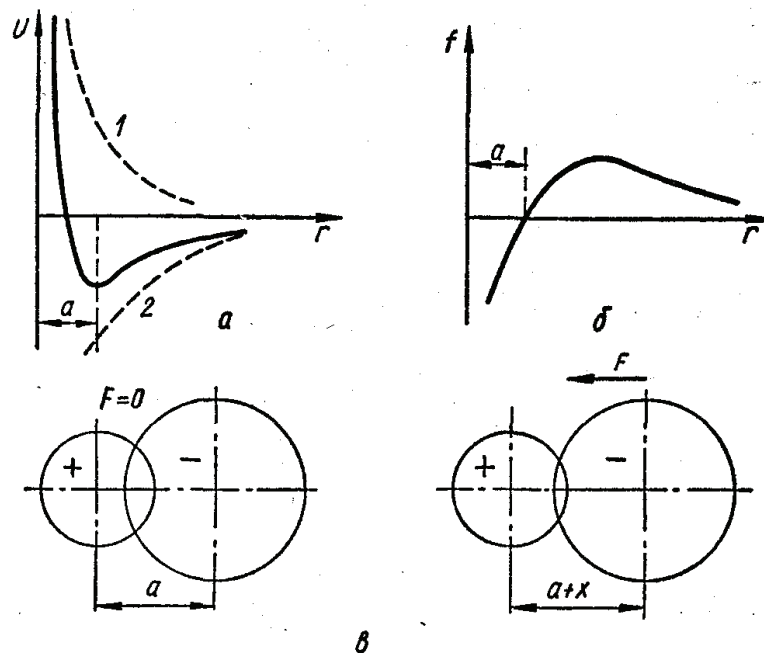


Рис. 3.8. Іонна пружна поляризація найпростішої молекули, що складається з одного позитивного та одного негативного іонів:

a – залежність енергії від відстані між центрами іонів

(1 – енергія відштовхування електронних оболонок;

2 – енергія кулонівського притягання);

δ – залежність результуючої сили взаємодії від міжіонної відстані;

δ – змінювання відстані x між іонами під впливом поля F

Таким чином, енергію взаємодії іонів розраховують за виразом

$$U(r) = \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi n r^n \epsilon_0}. \quad (3.14)$$

У разі взаємного зміщення іонів під дією поля на відстань x виникає сила sx , що повертає незбурений стан і дорівнює силі qF , але напрямлена протилежно їй. Звідси $sx = qF$; $qx = \alpha_i F$, з чого випливає вираз для іонної пружної поляризованості: $\alpha_i = q^2/c$. Таким чином, знаходження іонної поляризованості α_i зводиться до розрахунку квазіпружної сталої c .

Використовуючи залежність пружної енергії від деформації $U = 1/2 cx^2$, можна знайти вираз для зміни енергії у разі зміщень іонів у зовнішньому полі: $U(a+x) - U(a) = 1/2 cx^3$.

Двічі продиференціювавши ліву і праву частини, обчислимо за цією моделлю значення пружної сталої c

$$c = \frac{\partial^2 U(a+x)}{\partial x^2}. \quad (3.15)$$

Для вирішення поставленого завдання необхідно знайти $U(a+x)$, використавши для цього вираз (3.14), в який замість r підставити $a+x$. Визначивши другу похідну від отриманого виразу та нехтуючи у кінцевому результаті значенням x (малим порівняно з a), отримаємо

$$c = \frac{q^2(n-1)}{4\pi a^3 \epsilon_0} - \frac{2q^3}{4\pi a^3 \epsilon_0} = \frac{q^2}{4\pi a^3 \epsilon_0}(n-1).$$

Підставляючи отриманий результат у вираз для поляризованості, маємо

$$\alpha_i = \frac{4\pi a^3 \epsilon_0}{n-1} \approx \frac{4\pi (r_+ + r_-)^3 \epsilon_0}{n-1}. \quad (3.16)$$

Оскільки перекриття електронних оболонок невелике, то відстань a між центрами іонів майже дорівнює сумі радіусів обох іонів. З розглянутої моделі випливає, що за порядком величини поляризованість α_i наближена до поляризованості електронної пружної поляризації: $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r_e^3$, де r_e – радіус електронної орбіти іона.

Нелінійність за цією моделлю рекомендуємо розраховувати самостійно тим самим методом, що й у разі електронної поляризації. В нелінійному випадку вже не можна вважати, що рельєф потенціальної ями описується простою параболічною функцією, а повертальна сила пропорційна деформації. Для перших коефіцієнтів ряду, що характеризує нелінійні властивості цього механізму поляризації, отримаємо

$$\alpha_i(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \dots;$$

$$\alpha_0 = \frac{a^3}{n-1}; \quad \alpha_1 = \frac{a^5(n+4)}{q(n-1)^2} \dots$$

Порівнюючи цей результат з коефіцієнтами для нелінійної електронної поляризації, слід урахувати, що для такої моделі відмінні від нуля як парні, так і непарні коефіцієнти ряду $\alpha(F)$. Це стає зрозумілим із рис. 3.8,

оскільки потенціальна яма, що відповідає розглянутій моделі, несиметрична.

Розглянемо, яким чином іонна пружна поляризація проявляється у різних діелектриках. Важливим експериментальним свідченням наявності цього виду поляризації у кристалах діелектриків і напівпровідників є *ІЧ-дисперсія діелектричної проникності*, яка полягає в тому, що значення $\epsilon_{\text{іч}}$ спочатку, в міру наближення до частоти дисперсії, підвищується, а потім різко знижується (рис. 3.5, в). В області дисперсії $\epsilon_{\text{іч}}$ спостерігається поглинання електромагнітної енергії, дуже велике для іонних кристалів, тоді як у разі слабого іонного зв'язку в деяких діелектриках чи напівпровідниках воно порівняно невелике. Методи дослідження таких кристалів за допомогою ІЧ-спектрів поглинання більш чутливі, ніж за допомогою спектрів ІЧ-відбиття. Коли ж зв'язки у кристалі переважно іонні та поглинання в області дисперсії $\epsilon_{\text{іч}}$ настільки велике, що важко отримати кількісні результати для визначення параметрів дисперсії, необхідно дослідити спектри відбивання.

У кристалах з вандерваальсовим зв'язком атомів і молекул (у молекулярних кристалах) ІЧ-поглинання майже не відбувається, тобто іонна поляризація в них не відіграє суттєвої ролі. У кристалах з переважно ковалентним зв'язком, наприклад у напівпровідниках з алмазною структурою (С, Ge і Si), виникає невелике ІЧ-поглинання. У чистому монокристалі германію помітне ІЧ-поглинання здійснюється у діапазоні частот $(0,6 \dots 2) \cdot 10^{13}$ Гц, причому на частоті близько $1,1 \cdot 10^{13}$ Гц спостерігається максимум показника поглинання; у кремнії високої чистоти – на частотах $(1,3 \dots 4) \cdot 10^{13}$ Гц із максимумом за $1,8 \cdot 10^{13}$ Гц; у кристалі алмаза частота максимуму ІЧ-поглинання ще вища – $3 \cdot 10^{13}$ Гц, але значення цього поглинання значно менше, ніж у кристалах Ge і Si. У всіх цих випадках максимальний коефіцієнт поглинання, звісно, у тисячі разів менший, ніж в іонних кристалах типу NaCl, але ІЧ-поглинання у гомеополярних кристалах напівпровідників відбувається і, як показує експеримент, зростає з підвищенням температури.

Основні коливання ідеальної кристалічної ґратки (зокрема, алмаза) не активні щодо ІЧ-випромінювання. З огляду на це ІЧ-поглинання свідчить про те, що зв'язок атомів у таких кристалах не суто ковалентний, але й частково іонний (як у кристалах, наприклад, NaCl, де зв'язок не є суто іонним). У структурі, подібній до алмаза, можливий такий перерозподіл густини електронного заряду, за якого створюється зв'язок, подібний до іонного. Цей зв'язок тим сильніший, чим вище середнє квадратичне зміщення атомів з вузлів ґратки, що виникає під час теплових коливань, тобто ІЧ-поглинання залежить від температури.

У напівпровідниках групи $A^{III}B^V$ у коливальному спектрі кристалічної ґратки є оптично активні в ІЧ-області коливання, в яких ступінь іонності й значення ІЧ-поглинання набагато вищі, ніж у напівпровідниках, що мають структуру алмазу. Проте внесок іонної поляризації в діелектричну проникність кристалів групи $A^{III}B^V$ набагато менший, ніж у лужно-галогенних кристалах. У напівпровідниках цього класу значення $\Delta\epsilon_{\text{іон}}$, що характеризує ступінь іонності, тим більше, чим ширша заборонена зона W . Наприклад, в InSb $W = 0,17$ еВ і $\Delta\epsilon_{\text{іон}} = 1,4$, тоді як у InP зона $W = 1,3$ еВ і $\epsilon_{\text{іон}} = 3,7$ ($\Delta\epsilon_{\text{іон}}$ визначають за даними НВЧ-вимірювань і оптичного заломлення, тобто $\Delta\epsilon_{\text{іон}} = \epsilon_{\text{НВЧ}} - \epsilon_{\text{опт}}$).

Ці дані про ІЧ-поляризацію напівпровідників свідчать про те, що в реальних кристалах завжди змішаний зв'язок, усі граничні етапи зв'язку – молекулярний, ковалентний, іонний, водневий, металевий – це ідеалізовані моделі реальних явищ, що відбуваються у речовині.

Поглибити й обґрунтувати просту модель іонної пружної поляризації можна, враховуючи поляризованість іонів, розглядаючи їх не як «жорсткі» кульки, в центрі яких сконцентровано електричний заряд, а як зовнішню електронну оболонку, і досліджуючи її можливе зміщення відносно решти «кістяка». Такою є модель «м'якого», або поляризованого, іона. Теоретичні розрахунки, виконані на основі таких моделей, набагато краще узгоджуються з експериментом з ІЧ-відбиття, ніж викладена вище модель поляризації «жорстких» іонів.

У моделі поляризованого іона поляризованість лише частково зумовлена зміщенням самих «кістяків» іонів, а частково (і навіть більшою мірою) зміщенням електронних оболонок іонів, індукованим рухом в електричному полі іонних «кістяків», тому за часом установаження поляризації такий механізм визначається іонними процесами і суттєво відрізняється від швидкої електронної пружної поляризації.

Механізм іонної поляризації в «оболонковій» моделі є досить складним. Ураховують, наприклад, вплив короткодійних сил, що виникають під час зближення негативних іонів і перекриття їх оболонок і приводять до відштовхування та зміщення електронних оболонок відносно кістяків, а також взаємодію аніонів: хоча в іонному кристалі негативні й позитивні іони чергуються, розміри аніонів можуть настільки перевершувати розміри катіонів, що ці аніони помітно взаємодіють один з одним. В «оболонковій» моделі враховують також зміни поляризації за рахунок обмінної взаємодії, що виникає у разі перекриття електронних оболонок – як негативних, так і позитивних іонів. Зміна цієї взаємодії в електричному полі приводить до перерозподілу густини електронного заряду і впливає на поляризованість.

Дипольна пружна поляризація. Багато молекул мають власний електричний момент, тобто вони поляризовані без електричного поля і являють собою постійні диполі, найпростішими з яких є несиметричні двоатомні молекули (наприклад, молекула HCl), що утворюються з атомів, які характеризуються різною спорідненістю до електронів (різною електронегативністю), внаслідок чого в них і виникає постійний електричний момент. Симетричні молекули, такі як H_2 або Cl_2 , власного постійного електричного моменту не мають, оскільки утворені з атомів з однаковими властивостями.

Властивості полярних молекул і діелектриків, що містять такі молекули, вперше теоретично описав П. Дебай, тому й одиницю вимірювання електричних моментів молекул названо дебаєм ($3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Цю одиницю вимірювання утворено відповідно до характерних розміру заряду (електрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) і значення атомних зміщень ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м). Напри-

клад, у молекулі HCl відстань між ядрами H і Cl дорівнює 1,28 Å. Якщо припустити, що зв'язок у цій молекулі є суто іонним, то її дипольний момент становив би $p_0 = ql = 6,1$ дебая. Однак вимірюючи дипольний момент молекули HCl, отримаємо менше значення: $p_0 = 1,12$ дебая. Таку різницю пояснюють тим, що електронна структура молекули HCl більш складна, ніж це впливає з найпростішої іонної моделі, оскільки протон поляризує електронну хмару Cl і спотворює її, внаслідок чого дипольний момент знижується.

У багатоатомних молекулах значення дипольного моменту залежить від структури молекули та від її електронної симетрії. Наприклад, для молекули CO₂ властива симетрична будова O = C = O, так що власного дипольного моменту в цій молекулі немає, а для молекули води, навпаки, характерна несиметрична будова: кут між зв'язками водень–кисень дорівнює не 180°, як у зв'язку C = O, а 104°, тому й утворюється дипольний момент, що становить 1,85 дебая. Несиметричну (тетраедричну) будову має також молекула аміаку NH₃, її дипольний момент дорівнює 1,46 дебая.

У газах і рідинах, а також у деяких твердих діелектриках (таких, як лід) полярні молекули можуть змінювати свою орієнтацію, беручи участь у тепловому хаотичному русі. Оскільки без зовнішнього електричного поля всі напрямки орієнтації рівноймовірні, то результуюча поляризація дорівнює нулю. Ввімкнення електричного поля приводить до переважної орієнтації диполів у напрямку прикладеного поля. Цей механізм поляризації, описаний П. Дебаєм, становить *теплову* поляризацію, оскільки орієнтація вільних диполів визначається їх тепловим рухом.

Пружна дипольна поляризація відбувається лише за умови, що в зовнішньому електричному полі змінюється напрямок жорстко (спонтанно) орієнтованих диполів – саме тоді й виникає пружна сила, що прагне повернути попередню орієнтацію диполів. Для перебігу цього механізму поляризації необхідно, щоб орієнтовані у структурі диполі були більш або менш зв'язані. Пружна дипольна поляризація здійснюється передусім у твердих діелектриках – полярних кристалах, але може виникати й у рідинних кристалах.

Розглянемо простий приклад пружної орієнтації у полярному кристалі, який складається з двохатомних несиметричних полярних молекул, зокрема НС1. Якщо ці полярні молекули перебувають у газоподібному або в *рідкому* стані, то вони повністю дезорієнтовані й можуть брати участь лише у тепловій дипольній поляризації, а за низької температури (меншої за 98 К) диполі НС1 утворюють самовпорядковану структуру та орієнтовані паралельно. Зовнішнє електричне поле може привести до пружного відхилення диполів від рівноважної орієнтації.

Більшість полярних кристалів характеризуються досить складною структурою, в якій виокремлювати диполі було б недоцільно, але й у такому разі можна розглядати «*дипольні мотиви*» у структурі спонтанно поляризованого кристала. Полярні кристали містять важливий елемент симетрії – полярну вісь, що характеризує напрямок спонтанної поляризації, тобто пружна дипольна поляризація може виникати в піроелектриках. Існують також «антипіроелектрики», в яких поляризація сусідніх кристалічних ґраток орієнтована протилежно, так що сумарна їх спонтанна поляризація дорівнює нулю та у зовнішньому електричному полі можливе деяке пружне повертання диполів із рівноважного стану.

Просту модель, що дозволяє розрахувати поляризованість дипольної пружної поляризації α_d , показано на рис. 3.9, *a*, на якому диполь з постійним моментом p_0 орієнтовано спонтанним (внутрішнім) електричним полем G , зовнішнє електричне поле F , що діє на цей диполь, становить кут θ із внутрішнім полем G і зумовлює повертання диполя на невеликий кут x .

Повертання диполя у полі F перешкоджає квазіпружна повертальна сила, зумовлена повертальним моментом, який з'являється через відхилення диполя на кут x . У лінійному випадку вважають, що поле $F \ll G$. Розрахувати поляризованість цієї моделі можна, припустивши, що зміна електричного моменту системи в зовнішньому електричному полі F пропорційна напруженості цього поля:

$$p = \alpha_d F.$$

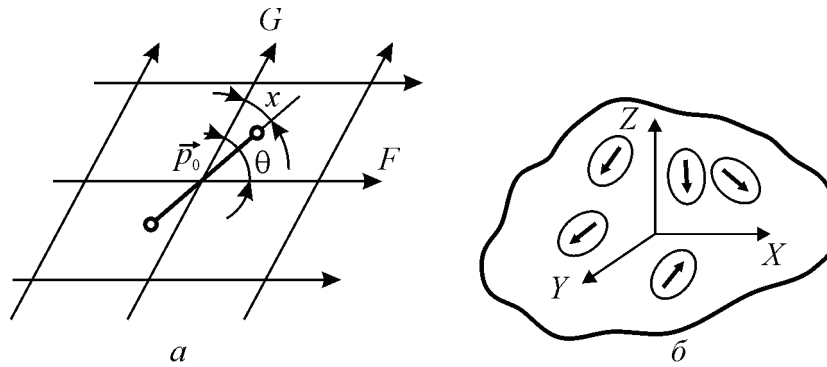


Рис. 3.9. Модель пружної дипольної поляризації:
 а – повертання диполя у діючому електричному полі F ;
 б – метод усереднення поляризованості
 у полікристалічному полярному діелектрику

Зміна проекції електричного моменту диполя на напрямок F відбувається у зв'язку з повертанням диполя від кута θ (коли $F = 0$) до кута $\theta - x$ (коли $F > 0$):

$$p = p_0 \cos(\theta - x) - p_0 \cos \theta = p_0 (\sin \theta \sin x - 2 \cos \theta \sin^2 x/2).$$

Оскільки поле F мале порівняно з G , то і кутове зміщення x теж мале, тому значенням $\sin^2 x/2$ можна знехтувати порівняно з $\sin x$. Таким чином, зміна дипольного моменту становить

$$p = p_0 \sin \theta \sin x. \quad (3.17)$$

Значення $\sin x$ знаходять з умови рівноваги – рівності обертального і повертального моментів:

$$p_0 F \sin(\theta - x) = p_0 G \sin \theta.$$

За умови слабкого діючого поля ($F \ll G$) останній вираз можна спростити:

$$\sin(\theta - x) = \sin \theta \cos x - \cos \theta \sin x \Rightarrow \sin \theta,$$

оскільки $\cos x \approx 1$, а $\sin x \ll 1$. Таким чином, з виразу (3.17) можна отримати

$$\sin x = \left(\frac{F}{G} \right) \sin \theta.$$

Замість напруженості внутрішнього поля G більш зручно як характеристику квазіпружного зв'язку диполя використовувати його *енергію* у полі G :

$$U_0 = -p_0 G \cos x \approx p_0 G, \quad (3.18)$$

звідки $G = |U_0|/p_0$. Підставивши вирази (3.17) і (3.18) у формулу (3.16), можна отримати вираз для індукованого обертання диполя моменту:

$$p(F) = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{U_0} F.$$

Отже, поляризованість за цією моделлю дипольної пружної поляризації

$$\alpha_d = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{U_0}. \quad (3.19)$$

Варто зауважити, що розглянута модель зумовлює залежність поляризованості від напрямку електричного поля – від кута θ . Отже, внесок саме цього виду поляризації може зумовлювати *анізотропію діелектричної проникності* (як було показано у підрозд. 3.2, ϵ_{ij} є тензором другого рангу).

З формули (3.19) випливає, що поляризованість α_d максимальна за умови $\theta = \pi/2$ і $\theta = (3/2)\pi$, тобто якщо $F \perp G$, і дорівнює нулю, коли $\theta = 0$ і $\theta = \pi$, якщо $F \parallel G$. Якщо діелектрик є полікристалічним, то в ньому є безліч зерен-кристалітів, у яких внутрішнє поле G напрямлене хаотично (рис. 3.9, б). У такому разі можна усереднити отриманий для поляризованості вираз (3.19) у такий спосіб. Уздовж однієї з довільно вибраних трьох взаємно перпендикулярних осей у середньому орієнтована 1/3 частина всіх зерен. Нехай поле F напрямлене вздовж цієї осі, тоді внесок цієї третини зерен у поляризованість дорівнює нулю, тому що для них $\sin \theta = 0$, і навпаки, внесок у поляризованість решти 2/3 частин зерен максимальний, оскільки $\sin \theta = 1$. Отже,

$$\alpha_d = \frac{2}{3} \frac{p_0^2}{U_0}. \quad (3.20)$$

Нелінійність пружної дипольної поляризації α_d можна знайти тим самим методом, що і для α_e та α_i , у результаті чого отримати такі коефіцієнти у ряді α_d у ряд за ступенями F :

$$\alpha_0 = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{U_0}; \quad \alpha_1 = \frac{3p_0^3 \sin^2 \theta \cos \theta}{2U_0^2} \text{ і т. д.}$$

Урахування нелінійності у цій моделі свідчить про те, що в сильних електричних полях значення α_d може або зменшуватися (якщо $0 < \theta < \pi/2$), або збільшуватися (якщо $\pi/2 < \theta < \pi$). Коли $\theta = 0$ або $\theta = \pi/2$, внесок такого механізму поляризації пружного повертання диполів дорівнює нулю. Природно, що й нелінійності за цих умов не виникає.

3.4. Оптичні ефекти у діелектриках

Оптична пружна (електронна) поляризація має велике значення для оптоелектроніки, оскільки тільки цей, фактично безінерційний, механізм поляризації визначає коефіцієнти заломлення n , відбиття R та поглинання світла α . Час устанавлення інших двох механізмів пружної поляризації (іонного та дипольного) теж малий, що уможливорює швидке керування оптичними властивостями діелектрика за допомогою електричного поля (змінюючи n , R та α).

Оптичні явища охоплюють досить широке коло процесів, що проходять у кристалах під час їх взаємодії з електромагнітним полем в оптичному діапазоні довжин хвиль. Уважають, що на кристал падає зовнішнє світлове електромагнітне випромінювання, яке характеризують за довжиною хвилі λ та інтенсивністю $I_{\text{пад}}(\lambda)$. Досліджуючи інтенсивність відбитого світла $I_{\text{від}}(\lambda)$ та світла, що пройшло крізь зразок $I_{\text{пр}}(\lambda)$, можна вивчати процеси, які виникають у кристалі під дією світла, яке падає на нього.

Для дослідження оптичних залежностей введено декілька оптичних характеристик. *Коефіцієнт відбиття* $R(\lambda)$, який визначається співвідношенням $R(\lambda) = I_{\text{від}}(\lambda)/I_{\text{пад}}(\lambda)$, характеризує частку відбитого від кристала світла і є величиною безрозмірною, яку традиційно виражають у відсотках. Коефіцієнт відбиття описують формулою

$$R(\lambda) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{\left((n+1)^2 + k^2\right)^2},$$

де n і k – дійсна та уявна частини комплексного коефіцієнта заломлення, $n^* = n - ik$. Обидва параметри – n і k – безрозмірні й залежать від безроз-

мірної комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Коефіцієнт заломлення $n = (\varepsilon\mu)^{1/2} \approx (\varepsilon)^{1/2}$, тому що в оптичному діапазоні $\mu \approx 1$, а показник поглинання $k = \varepsilon''/2n$. Коефіцієнт поглинання α визначається показником поглинання k і довжиною світлової хвилі λ ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) й характеризується інтенсивністю світла, поглиненого у зразку з одиничною товщиною (закон Бугера–Ламберта):

$$I_x = I_{\text{пад}}(1 - R) e^{-\alpha x}; \quad \alpha = x^{-1} \ln \frac{I_{\text{пад}}(1 - R)}{I_x},$$

де $(1 - R)$ – це частка світла, яка пройшла через освітлювану поверхню зразка, з урахуванням коефіцієнта відбиття R . Під час проходження будь-якого шару речовини інтенсивність світлового потоку знижується на певну частину, яка залежить лише від товщини шару. Процес втрати фотонів світлового пучка в середовищі не залежить від інтенсивності світла і від товщини поглинального шару. Коефіцієнт поглинання α має розмірність оберненої довжини і вимірюється в сантиметрах у мінус першому степені (см^{-1}).

Останніми роками в техніці зв'язку, приладобудуванні, електроніці й обчислювальній техніці дедалі більшою мірою освоюють оптичний діапазон частот електромагнітних хвиль. В оптичних пристроях поряд з напівпровідниками широко застосовують різні діелектрики, зокрема з керованими оптичними параметрами. Оптична анізотропія може бути як природною (властивою рівноважному стану кристала), так й індукованою зовнішніми полями – електричним, механічним або тепловим, при цьому інтенсивність світла може не мати принципового значення або ж, навпаки, відігравати визначальну роль. Численні оптичні явища в активних діелектриках зумовлено анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як у звичайних, спостерігаються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізо- тропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція)

світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі спостерігається дисперсія – зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла.

Фізичні ефекти, використовувані при цьому, досить різноманітні (рис. 3.10). В основі цих ефектів лежить залежність оптичних властивостей деяких прозорих матеріалів від їх структури, від напрямку поширення в них світла, а також реакція діелектрика на вплив зовнішніх полів і світлового випромінювання.

Особливості структури і фізичні властивості певних діелектриків (і широкозонних напівпровідників) впливають на параметри *відбиття* світла. Нехтуючи втратами, отримаємо вираз для коефіцієнта відбиття $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$, де n – коефіцієнт заломлення, яке виникає завдяки різній оптичній густині. Світло також *розсіюється* у прозорому діелектрику (кристалі, склі, полімері) завдяки дефектам структури і з тієї самої причини частково *поглинається* (рис. 3.10).

Природна оптична анізотропія – наслідок анізотропії електронної структури кристала, яка, у свою чергу, визначається симетрією і фізичними властивостями діелектрика. Найважливіша властивість анізотропного середовища – це *поляризація світла*. Природне світло зазвичай неполяризоване, але коли воно поширюється в анізотропному діелектрику, електромагнітні хвилі збуджують вторинні осциляції, інтенсивність і полярність яких визначаються анізотропією середовища, внаслідок чого світло набуває поляризації.

У *лінійно* поляризованій хвилі коливання електричного вектора відбуваються в одній площині. *Колова поляризація* світла виникає у разі додавання взаємно перпендикулярних лінійно поляризованих хвиль однакової амплітуди. У разі різних амплітуд цих хвиль світло, що проходить крізь анізотропний діелектрик, поляризується *еліптично*.

Крім поляризації світла, що проникає або відбивається, в анізотропних оптичних середовищах відбуваються інші оптичні явища, важливі для технічного використання цих матеріалів. *Подвійне променезаломлення* виникає в анізотропних діелектриках унаслідок того, що показник заломлення світла залежить від напрямку його поширення й поляризації.

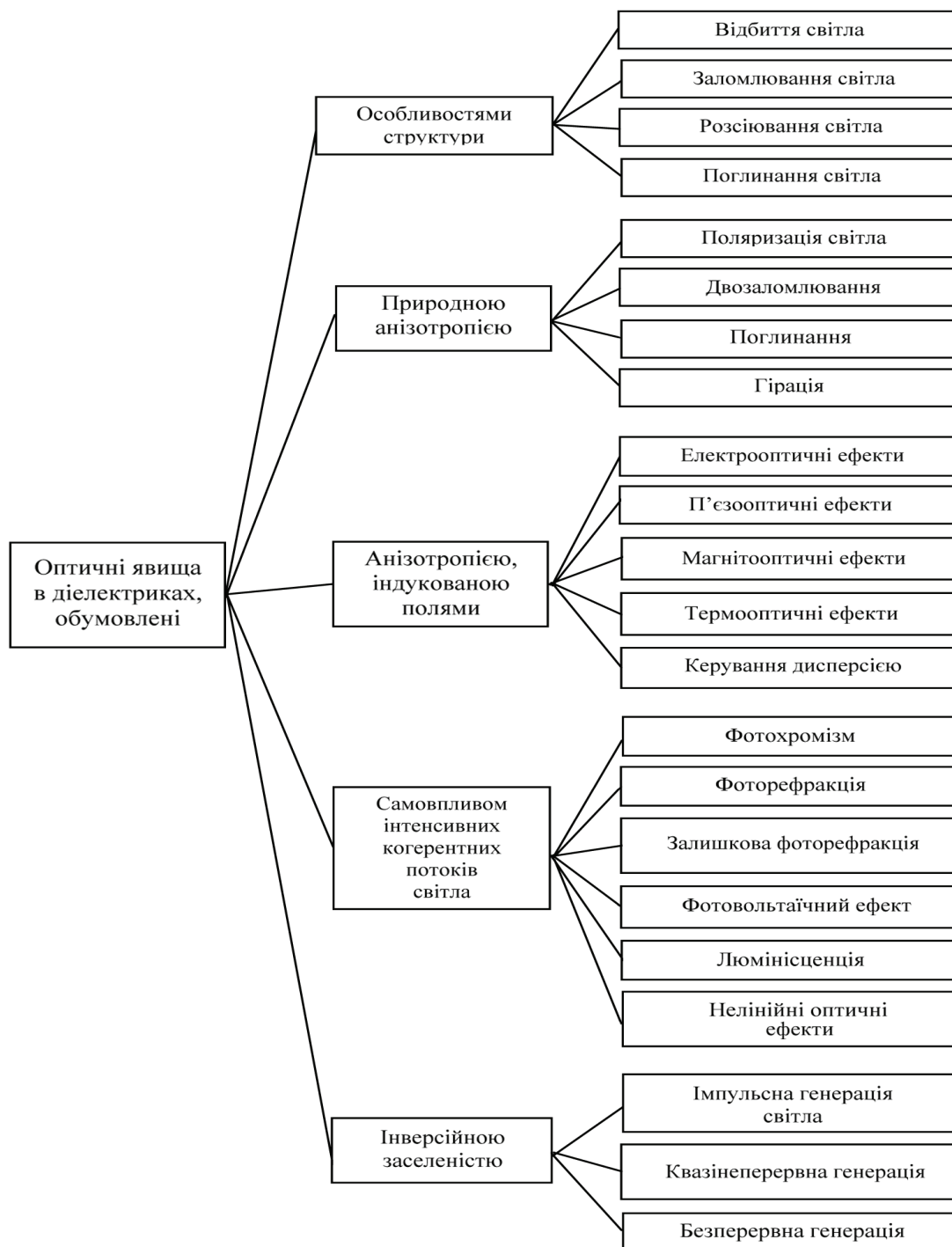


Рис. 3.10. Класифікація оптичних ефектів у діелектриках

Світло, що падає на оптично ізотропні середовища (скло, кубічні кристали, нетекстуровані полімери), відбивається й заломлюється за звичайними законами оптики. У разі анізотропних середовищ (низькосиметричних кристалів, оптично анізотропних текстур тощо) це справедливо лише для падіння світла вздовж головних оптичних осей кристала. Світлова хвиля, що падає *під кутом* до оптичної осі, індукує в анізотропному середовищі дві хвилі, поляризовані перпендикулярно одна до одної. В одноосьових кристалах швидкість однієї хвилі («звичайної») не залежить, як і у склі, від напрямку її поширення, тоді як швидкість другої («незвичайної») – змінюється залежно від напрямку, що й приводить до *двозаломлення*. У двоосьових кристалах швидкість обох хвиль залежить від напрямку їх поширення і також спостерігається *двозаломлення*, яке можна індукувати і в ізотропних середовищах електричним полем або механічною деформацією, що перетворюють ізотропне середовище в оптично анізотропне.

Дихроїзм – властивість анізотропних середовищ по-різному поглинати світло різної поляризації. Дихроїзм низькосиметричних кристалів і середовищ проявляється і в тому, що світло, яке поширюється в різних напрямках, може мати різні значення коефіцієнта поглинання. Отже, від напрямку поширення світлової хвилі залежить не лише коефіцієнт заломлення, але й коефіцієнт поглинання оптичних хвиль. Це явище зумовлено дисперсією (частотною зміною) показника заломлення, яка в анізотропному середовищі відбувається в різних частотних діапазонах – залежно від напрямку поширення світла і його поляризації. Дихроїзм (у загальному випадку – *плеохроїзм*) спричиняє *анізотропія поглинання* світла.

Унаслідок залежності дисперсії світла від поляризації (або від напрямку поширення світла) в анізотропному дихроїчному середовищі виникає анізотропне забарвлення кристала або оптичної текстури, яке використовують, наприклад, для досягнення кольорових зображень на плоских екранах. Як і *двозаломлення*, дихроїзм застосовують для одержання лінійно поляризованого світла з неполяризованих світлових пучків (за допомогою дихроїчних полімерних плівок – поляризаторів). Дихроїзмом деяких кристалів і текстур можна керувати за допомогою зовнішніх полів.

Гірація, або обертання площини поляризації світла, – ще один приклад оптичних ефектів у анізотропних кристалах. Площина коливання поляризованого світлового променя в міру поширення його в оптично активному кристалі залежить від довжини шляху оптичного променя у кристалі та від структури кристала. Найбільшу оптичну активність мають рідинні кристали. Гірація виникає внаслідок асиметрії електронної побудови оптично активного середовища: поляризація світлового променя вимушено слідує за «гвинтовим» структурним розміщенням зв'язаних у молекулах електронів вторинних осциляторів, які збуджує у кристалі прохідне світло. У деяких кристалах гірація може виникати або змінюватися в зовнішніх (керівних) полях.

Вплив зовнішніх полів на оптичні властивості діелектриків. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля здатні керувати оптичними властивостями діелектриків. Якщо керівне поле електричне, то відповідний ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що спричиняють деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури відбуваються відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища. Наприклад, до електрооптичних ефектів належить явище *електрогірації* – обертання площини поляризації світла у прикладеному електричному полі, при цьому електрично керована оптична активність може бути як лінійною, так і квадратичною, й використовується для дослідження зміни симетрії у кристалах під час фазових переходів, а також у деяких оптичних пристроях.

Електричне *керування дихроїзмом* широко застосовують у різних галузях оптоелектроніки, зокрема рідинних кристалах із барвниками – для кольорового телебачення з плоским екраном. Близький до електродихроїзму *електрохромний ефект* – електричне керування коефіцієнтом поглинання світла – у прозорих полікристалічних сегнетоелектриках (наприклад, оптично прозорій кераміці цирконату–титанату свинцю–лантану) зумовлено розсіюванням світла на стінках сегнетоелектричних доменів. Без поля світло розсіюється на доменах, тому кераміка непрозора, електричне поле при-

водить до орієнтації та злиття доменів і до «просвітлення» оптичної кераміки. Електрохромний ефект використовують не лише для модуляції світла в різних оптичних приладах, але й, наприклад, для світлозахисних окулярів з електричним керуванням прозорістю.

Найважливішими *електрооптичними ефектами* вважають ефекти Поккельса і Керра (лінійний і квадратичний): ефект Керра, як і електрострикція, виникає в будь-яких діелектриках, тоді як ефект Поккельса – тільки в нецентросиметричних кристалах (подібно до п'єзоефекту). Обидва ефекти широко використовують у техніці оптичного зв'язку й приладобудуванні для модуляції, перемикання та інших видів електричного керування світловими сигналами. Електричне поле змінює також коефіцієнт відбиття світла, а *електровідбиття* – один із сучасних методів дослідження оптичних і динамічних властивостей кристалів.

П'єзооптичні (або пружнооптичні) явища виникають унаслідок деформації різних діелектриків. У разі неоднорідної деформації оптично ізотропна речовина (скло або полімер) набуває анізотропних властивостей, а в анізотропних кристалах деформація змінює їх оптичні параметри, тому в деформованих діелектриках змінюються умови поширення світла, що можна використовувати для керування. Відповідні *п'єзооптичні коефіцієнти* достатньо високі для кристалів із високою пружною піддатливістю – сегнетоеластиків і параеластиків. Створюючи в них пружні хвилі (у динамічному режимі цей ефект зазвичай називають акустооптичним), можна змінювати напрямок поширення світлового променя, оскільки хвилі деформацій великої амплітуди служать своєрідною дифракційною ґраткою. Змінюючи частоту й амплітуду пружних хвиль, можна керувати напрямком поширення світлового пучка (досягати просторового сканування), що застосовують в обчислювальній техніці й інших сферах електроніки. Відповідний науково-технічний напрям «*акустооптика*» використовує дифракцію світла на пружних хвилях, що поширюються у кристалі, як для дослідження властивостей анізотропних кристалів, так і для розроблення технічних приладів – дефлекторів, сканерів, перелаштовуваних оптичних фільтрів та ін.

Магнітні впливи на прозорі діелектрики досліджують і використовують у *магнітооптиці*. Під дією магнітного поля виникає *магнітогірація* (ефект Фарадея), коли площина поляризації лінійно поляризованого світла обертається під дією магнітного поля, причому кут повороту залежить від розміру поля, довжини шляху світлового променя в діелектрику і властивостей діелектрика. Причиною магнітогірації є зміна в магнітному полі електронних властивостей діелектрика, внаслідок чого оптичні показники заломлення стають відмінними для світла різної поляризації.

Крім ефекту Фарадея, у магнітооптиці досліджують і застосовують у техніці лінійний та квадратичний магнітооптичні ефекти, магнітодихроїзм та інші явища, аналогічні електрооптичним. У напівпровідниках і діелектриках із підвищеною провідністю з'являється також фотоманітний ефект – фотоерс (у разі висвітлення кристала в магнітному полі).

Оптичні властивості змінюються також у температурному полі в неоднорідно нагрітих шарах діелектриків. Відповідні термооптичні ефекти особливо сильно проявляються (і набувають застосування) у рідинних кристалах. На використанні цих ефектів ґрунтується термографія та індикація високочастотних випромінювань: деякі рідинні кристали змінюють забарвлення навіть за досить невеликої зміни температури, причому кольорне зображення на плівці рідинного кристала відповідає досліджуваному тепловому полю.

Оптичні ефекти, що залежать від інтенсивності світла. Під дією інтенсивного світла в деяких діелектриках змінюється коефіцієнт оптичного поглинання (*фотохромний ефект*), унаслідок чого в освітлюваній частині діелектрик змінює прозорість і забарвлення. Спектр оптичного поглинання фотохромного діелектрика змінюється під дією світлових квантів у процесі фотохімічних реакцій, перебудови валентних зв'язків між атомами і появи центрів поглинання (неорганічні речовини) або зміни конфігурації молекул (органічні речовини). З різних фотохромних матеріалів найчастіше використовують силікатні стекла з домішками галогенідів срібла або спеціальні полімери.

Фотохромний ефект оборотний і не потребує проявлення зображення. Для різних фотохромних матеріалів час фотозаписування може бути

як великим (до 10^5 с), так і малим (до 10^{-8} с). Також значно розрізняється і тривалість збереження зображення. «Стирання» фотохромного запису можна досягти простим прогріванням діелектрика.

Прозорість фотохромних діелектриків автоматично змінюється залежно від інтенсивності й тривалості освітлення: наприклад, чим яскравіше світло, тим менш прозорим стає матеріал (ефект «автоматичної штори»). Крім таких очевидних технічних застосувань, як світлозахисні окуляри і вікна з керованою прозорістю, фотохромні матеріали використовують у приладобудуванні й обчислювальній техніці (у деяких пристроях для оброблення й записування оптичної інформації).

Ефект *фоторефракції* полягає в тому, що в досить інтенсивному світлі, яке генерує лазер, змінюється оптичний коефіцієнт заломлення в місцях підвищеного рівня освітленості. В потужних імпульсах лазерного випромінювання під дією фоторефракції відбувається самофокусування лазерного пучка, який поширюється в діелектрику. В центрі променя напруженість світлового електричного поля вища, тому вищий коефіцієнт оптичного заломлення (який підвищується з напруженістю поля).

Для оптоелектроніки великий інтерес становить ефект *залишкової фоторефракції*, характерний тільки для ацентричних кристалів у лазерних полях невисокої та середньої потужностей. Суть цього явища полягає в тому, що під впливом світла з енергією фотонів, яка перевищує порогову, на домішках або іонах змінної валентності (наприклад, ніобію у кристалі ніобату літію) відбувається перерозподіл електричних зарядів, який локально змінює внутрішнє електричне поле. За допомогою електрооптичного ефекту виникають відповідні локальні зміни коефіцієнта заломлення. Індуковане світлом «оптичне ушкодження» може залишатися у кристалі тривалий час; воно стирається прогріванням або суцільним освітленням кристала потоком фотонів з надпороговою енергією. Залишкову фоторефракцію використовують для зворотного записування оптичної інформації в об'ємі кристала, наприклад у вигляді голограм.

Фотовольтаїчний ефект полягає в тому, що в деяких кристалах під час освітлення (у домішковій або власній області спектра) світло генерує

стаціонарний фотовольтаїчний струм, якщо електроди, нанесені на діелектрик, замкнені. Якщо електроди розімкнені, то на кристал діє фотовольтаїчна напруга, яка в сегнетоелектриках досягає $10^4 \dots 10^5$ В, тобто з'являється аномальний фотовольтаїчний ефект. Механізм цього ефекту зумовлений фотоелектронними переходами (зазвичай з домішкових рівнів у зону), причому наявність внутрішнього поля в околі домішкових атомів спричиняє високу енергію фотоелектронів.

Люмінесценція виникає в деяких діелектриках і напівпровідниках у вигляді вторинного випромінювання світла, частота якого менша від частоти світла опромінення. Фотолюмінесценція зумовлена наявністю у діелектриках домішкових центрів, які поглинають фотони падаючого світла із частотою ν , що збуджує в діелектрику нестационарні електронні стани. Потім відбувається релаксація цих станів і емісія квантів вторинного світла за частоти $\nu' < \nu$. Наприклад, кристал або полімер, який поглинає високочастотне (невидиме) ультрафіолетове випромінювання, може випромінювати внаслідок цього світло у видимому діапазоні. Явище, коли вторинне випромінювання відбувається безпосередньо під час опромінення діелектрика більш жорстким випромінюванням, називають флуоресценцією; якщо ж вторинне випромінювання відбувається зі значною часовою затримкою – фосфоресценцією. Обидва ці ефекти використовують у техніці.

Люмінесценція може бути наслідком не тільки опромінення, але й впливу електричного поля (*електролюмінесценція*), пружних хвиль у кристалі (*акустолюмінесценція*), опромінення інтенсивними частинками, хімічних реакцій у речовині тощо. В основі механізму випромінювання світла люмінофорами лежать квантові переходи в багаторівневих системах, тобто джерело збудження надає електронам деяких атомів люмінофора збудженого стану – метастабільного. Повернувшись на основний рівень, електрони випромінюють кванти світла й спричиняють люмінесценцію.

Принцип дії квантових генераторів електромагнітних хвиль (лазерів у оптичному діапазоні та генераторів НВЧ-діапазону) близький до явища люмінесценції. Однак випромінювання квантового генератора – результат

узгодженого вимушеного випромінювання електромагнітних хвиль у всьому об'ємі активної речовини, тому, на відміну від люмінесценції, має високу когерентність. У створюваних при цьому надзвичайно високих густинах світлового потоку напруженість електричного поля вища за 10^8 В/см. Значення таких полів порівнянні з полями у молекулах і атомах, у результаті чого у прозорих речовинах (спеціальних діелектричних і напівпровідникових середовищах) коефіцієнт заломлення залежить від напруженості електричного поля.

До *нелінійних оптичних* явищ належить значна сукупність оптичних взаємодій, що спостерігаються в тих випадках, коли оптичні поля одного або декількох лазерних пучків, які поширюються в матеріалі, досить великі, пропорційні добутку двох або декількох взаємодійних полів. Ці нелінійні поля поляризації випромінюють на кратних частотах або на неперервно параметрично змінних частотах, амплітуда яких зростає пропорційно збільшенню довжини когерентної взаємодії, тобто за умови оптичного узгодження фаз.

Отже, нелінійні оптичні явища забезпечують генерацію гармонік основного випромінювання (у разі використання квадратичної та кубічної нелінійностей), сумарних та різницевих частот, сполучення фаз, перетворення хвильового фронту, оптичну бістабільність і перемикування, параметричне плавне перетворення частоти тощо. Крім того, до нелінійної оптики належать спектральні ефекти, зокрема когерентне комбінаційне антистоксове розсіювання або змушене розсіювання Мандельштама–Бріллюена. Всі ці ефекти окремо й у сукупності уможливають розроблення різноманітних нелінійно-оптичних пристроїв і систем. Винятково важливого застосування набувають оптичні ефекти в рідинних кристалах (підрозд. 9.5).

3.5. Особливості релаксаційної поляризації

Електрони, іони й диполі, крім пружної поляризації, можуть брати участь також у механізмі *теплової* (або релаксаційної) поляризації. Тепловий рух частинок у діелектрику може дуже сильно впливати на процеси поляризації, якщо диполі, іони або електрони *слабко зв'язані у структурі*

діелектрика. Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху роблять *теплові стрибки*, переміщуючись на відстань атомних розмірів.

3.5.1. Дипольна поляризація, стимульована тепловим рухом

Модель, що адекватно описує теплову поляризацію, запропонував П. Дебай (1912 р.) для пояснення високої діелектричної проникності води та інших полярних рідких діелектриків. За температури 300 К на низькій частоті діелектрична проникність води $\epsilon = 80$, тоді як на оптичних частотах $\epsilon_{\text{опт}} = n^2 = 1,77$, що зумовлено запізненням орієнтації полярних молекул води у зовнішньому електричному полі на частотах вище 10^9 Гц. Коли зовнішнього електричного поля немає ($E = 0$), диполі орієнтовані хаотично й електричний момент одиниці об'єму дорівнює нулю; якщо ж $E > 0$, то у процесі теплового хаотичного руху частина диполів орієнтується по полю, внаслідок чого й виникає новий рівноважний стан – поляризований. Ця рівновага є термодинамічною: за рахунок теплових рухів (коливань, обертань) диполі набувають сприятливої до поля орієнтації, але теплові коливання перешкоджають орієнтації всіх диполів у електричному полі, так що лише деяка частина диполів стає орієнтованою. Чим вища напруженість електричного поля, тим більша частина диполів у одиниці об'єму орієнтована і тим вища дипольна тепла поляризованість $\alpha_{\text{дт}}$. У середньому електричний момент у розрахунку на одну молекулу пропорційний напруженості діючого на диполь електричного поля F (якщо це поле не надто велике): $p = \alpha_{\text{дт}} F$.

У полярних *газах* повертання диполів відбувається вільно; у полярних *рідинах* взаємодія диполя з навколишніми молекулами дещо перешкоджає процесам переорієнтації, що проявляється як «тертя» або в'язкість; у полярних *кристалах* можливість дипольних переорієнтацій суттєво обмежена: зазвичай диполі мають певну кількість стійких орієнтацій, розділених потенціальним бар'єром (як на рис. 3.4, б). У цьому разі, якщо немає електричного поля, диполі орієнтовані рівномірно за всіма дозволеними напрямками, але його ввімкнення підвищує ймовірність їх орієнтації у спри-

ятливому напрямку. Переорієнтацію диполів не варто уявляти лише у вигляді механічного обертання гантелеподібної полярної молекули; насправді ж така орієнтація (особливо у твердих діелектриках) може означати, наприклад, перерозподіл електронної густини в молекулі або перескоки протонів між потенціальними мінімумами вздовж лінії водневого зв'язку тощо.

Час релаксації цього виду поляризації експоненціально залежить від температури, зменшуючись у разі нагрівання діелектрика. За нормальних умов (300 K) для різних діелектриків, що мають теплову дипольну поляризацію, час релаксації зазвичай становить $10^{-5} \dots 10^{-9}$ с, тобто дисперсійна частота для теплової поляризації перебуває у діапазоні радіочастот. Тож у тих діелектриках, у яких можливий такий поляризаційний механізм, діелектричні втрати на радіочастотах підвищені.

Розрахуємо поляризованість $\alpha_{\text{дт}}$ дипольного механізму теплової поляризації. Слід зауважити, що для розрахунків поляризованості *пружної* поляризації доцільно було вибирати *елементарні* моделі механізмів поляризації, розглядаючи один атом, одну пару іонів або один диполь, а результати застосовувати для інших атомів і молекул, оскільки передбачалося, що їх поляризованість така сама. Однак для поляризованості *теплових* механізмів необхідно розглядати *статистичні моделі*, оскільки лише деякі диполі (дефектні електрони чи іони) фактично змінюють свою орієнтацію (або перерозподіляються в об'ємі твердого діелектрика).

Від напруженості електричного поля як поляризованість $\alpha_{\text{дт}}$ залежить передусім *концентрація* диполів, що змінюють свій стан (як поляризованість $\alpha_{\text{ет}}$ залежить від кількості фактично орієнтованих слабозв'язаних електронів, а $\alpha_{\text{іт}}$ – від перескоків певної кількості домішкових іонів). Щоб зберегти єдиний підхід до обчислення поляризованості, віднесеної до *одиночного* диполя, у разі теплової поляризації необхідно розрахувати *середній* дипольний момент і поділити його на концентрацію диполів.

За цією моделлю розглядають переорієнтацію статистичного ансамблю диполів, у якому ймовірність орієнтації залежить від температури і від напруженості електричного поля, причому визначають середні по ансамблю значення. Проаналізуємо сферичний об'єм діелектрика, який міс-

тять N диполів (рис. 3.11, *а*), що дозволить спростити розрахунки, але не обмежить загальності цієї задачі. Диполі мають *власний* електричний момент p_0 і переорієнтуються *незалежно* один від одного (вільне обертання) під впливом хаотичного теплового руху.

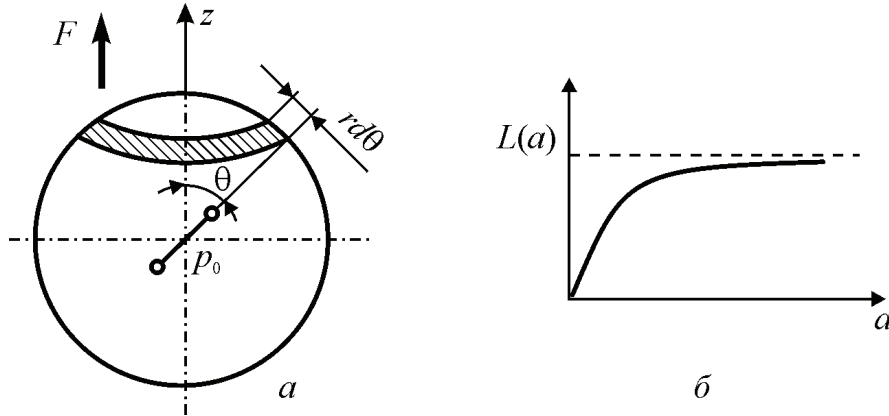


Рис. 3.11. Дипольна тепла поляризація (механізм Дебая):
а – до розрахунку дипольного моменту; *б* – графік функції Ланжевена

Діюче електричне поле F має змінювати хаотичну орієнтацію диполів на частково орієнтовану відповідно до напрямку прикладеного поля і приводити таким чином до індукованої поляризованості:

$$P = N\langle p \rangle = N\alpha_{\text{дт}}F,$$

де $\langle p \rangle$ – середній момент полярної молекули, що виникає в діючому полі F .

Щоб знайти $\langle p \rangle$, необхідно обчислити певний інтеграл за наведеним на рис. 3.11, *а* об'ємом діелектрика: $\langle p \rangle = \int p \, dN / \int dN$, де dN – кількість диполів, напрямлених під деяким кутом θ до довільно обраного напрямку (позначеного як вісь z), тобто диполі, які, символічно перенесені у центр сфери, виявилися б орієнтованими «у кільце» – від кута θ до $\theta + d\theta$ (рис. 3.11, *а*). Електричний момент, створюваний цими диполями, позначено як dp .

Для перевірки моделі й методу розрахунку спочатку треба вважати, що зовнішнього електричного поля немає ($F = 0$), та обчислювати середній полярний момент $\langle p \rangle$. Кількість диполів dN пропорційна площі розглянутого кільця: $2\pi R^2 \sin\theta d\theta$, де R – постійна величина (радіус обраної сфери). Отже,

$$dN = C \sin \theta \, d\theta, \quad (3.21)$$

де C – постійний коефіцієнт.

Значення dp пропорційне до косинуса кута між віссю z і напрямком диполя, а також до dN :

$$dp = p_0 \cos \theta dN. \quad (3.22)$$

Середній електричний момент

$$\langle p \rangle = \frac{\int dp}{\int dN} = \frac{\int_0^\pi C \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi C \sin \theta d\theta} = 0,$$

де інтеграли охоплюють весь об'єм сфери, коли кут θ змінюється від 0 до π . Як і слід було очікувати, якщо немає зовнішнього електричного поля, поляризований стан не виникає, а диполі орієнтовані хаотично.

Тепер можна вважати, що ввімкнено зовнішнє електричне поле $F > 0$, напрямлене вздовж осі z . Потенціальна енергія диполя, що має постійний момент p_0 у діючому полі F , становить

$$U = -p_0 F = -p_0 F \cos \theta. \quad (3.23)$$

Згідно із законом розподілу Больцмана ймовірність того, що момент диполя буде орієнтований «у кільце» (від кута θ до $\theta + d\theta$), визначають як

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \exp\frac{p_0 F}{kT} \cos \theta.$$

З урахуванням цього результату формули (3.21) і (3.22) в електричному полі змінюються:

$$dN = C \exp\left[\left(p_0 \frac{F}{kT}\right) \cos \theta\right] p_0 \sin \theta d\theta;$$

$$dp = C \exp\left[\left(p_0 \frac{F}{kT}\right) \cos \theta\right] p_0 \cos \theta dN.$$

Далі слід обчислити відношення $\langle p \rangle / p_0$, використовуючи отримані для dp та dN вирази і вводячи позначення:

$$\frac{p_0 F}{kT} = a \quad \text{та} \quad \cos \theta = x;$$

$$\frac{\langle p \rangle}{p_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a},$$

або

$$\frac{\langle p \rangle}{p_0} = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a} = L(a). \quad (3.24)$$

Отриманий вираз (3.24) становить відому функцію Ланжевена, яку було вперше введено у теорії парамагнітної сприйнятливості, графік якої показано на рис. 3.11, б.

Під час цих розрахунків не було зроблено припущень про значення напруженості електричного поля, тому отриманий розв'язок є загальним як для слабких, так і для сильних полів, тобто для лінійного та нелінійного випадків.

Без припущення про малість поля F формула (3.24) виглядає досить складною, але її можна розкласти за a :

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (3.25)$$

Натомість у разі малого значення F , тобто за умови коли $p_0 F \ll kT$ ($a \ll 1$), можна обмежитися першим членом ряду (3.25):

$$\frac{\langle p \rangle}{p_0} = \frac{p_0}{3kT} F; \quad \langle p \rangle = \frac{p_0^2}{3kT} F.$$

Отже, поляризованість дипольної поляризації, зумовленої тепловим рухом,

$$\alpha_{\text{дт}} = \frac{p_0^2}{3kT}. \quad (3.26)$$

Вираз (3.26), уперше отриманий П. Дебаєм, відіграє важливу роль у теорії діелектриків. На відміну від формул, що характеризують пружну поляризацію різних видів, у разі теплової поляризації у формулу поляризованості явно входить температура. Зменшення поляризованості з підвищенням температури свідчить, що тепловий хаотичний рух перешкоджає встановленню фіксованої орієнтації диполів у зовнішньому електричному полі.

Нелінійність для дипольної поляризації можна врахувати на підставі ряду (3.25):

$$\alpha_{\text{дт}}(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \dots; \quad (3.27)$$

$$\alpha_0 = \frac{p_0^2}{3kT}; \quad \alpha_1 = 0; \quad \alpha_2 = -\frac{p_0^4}{45k^3T^3}; \quad \alpha_3 = 0 \dots$$

Як бачимо з отриманих співвідношень (3.27), діелектрична проникність у діелектриках із поляризацією, зумовленою тепловим рухом, у сильних електричних полях має *знижуватися*, оскільки $\alpha_2 < 0$. У більшості діелектриків з дебаївським механізмом поляризації під час експериментів нелінійні ефекти проявляються за напруженості поля, наближеної до напруженості електричного пробоя. Це означає, що нерівність $p_0 F \ll kT$ зазвичай справедлива до дуже сильних полів ($\sim 10^9$ В/м).

Високу діелектричну нелінійність у порівняно слабких полях ($10^4 \dots 10^5$ В/м) спостерігають у параелектриках із фазовим переходом типу «порядок–безлад» в околі температур, близьких до температури фазового переходу в сегнетоелектричний стан. Механізм поляризації у таких параелектриках лише віддалено нагадує розглянутий механізм теплової дипольної поляризації, оскільки згідно з наведеними викладками не враховується взаємодія диполів. Однак у параелектриках типу «впорядкування–розупорядкування» така взаємодія відіграє визначальну роль.

Іонна теплова поляризація. Іонна поляризація, зумовлена тепловими коливаннями кристалічної ґратки, становить перескоки слабозв'язаних (зазвичай домішкових) іонів у деякому локальному просторі кристалічної

гратки, тому вона характерна переважно для твердих діелектриків з вираженою дефектністю структури, наприклад стекол, ситалу і кераміки. Ці діелектрики мають високу концентрацію структурних дефектів: стекла характеризуються лише близьким упорядкуванням у розміщенні іонів, а у кераміці (на межах кристалітів) і в ситах регулярний порядок у розміщенні іонів сильно порушений. Теплову іонну поляризацію спостерігають і в монокристалах – в околі структурних дефектів.

Іони, що містяться в міжвузлях, та іонні вакансії (пустоти в регулярній структурі) можуть змінювати місце під впливом флуктуацій теплових коливань. Під час переміщень, зазвичай обмежених структурними дефектами (наприклад, дислокаціями), іони долають потенціальні бар'єри і на деякий час затримуються у нових станах, що індукує електричні диполі. Без зовнішнього електричного поля локально обмежене переміщення заряджених частинок є неупорядкованим, випадковим і не приводить до макроскопічної поляризації, а зовнішнє електричне поле вносить зміни у розподіл іонів за дефектними місцями кристалічної ґратки, внаслідок чого виникає індукована електричним полем поляризація.

Час установа цього виду поляризації τ залежить від температури, від особливостей релаксації структури діелектрика і від типу дефектів (домішок). За звичайної температури (близько 300 K) час релаксації $\tau = 10^{-4} \dots 10^{-8}$ с.

Запізнювання поляризації завжди приводить до зростання поглинання електричної енергії, тому теплова поляризація може бути основною причиною діелектричних втрат на радіочастотах для таких поширених у техніці діелектриків, як кераміка, скло та ситали.

Для аналізу теплових (релаксаційних) механізмів поляризації, зокрема для розрахунку іонної теплової поляризованості α_{it} , необхідно використовувати статистичну модель, розглядаючи поляризацію такого діелектрика, який містить n_0 слабозв'язаних іонів у одиничному об'ємі, причому значення n_0 набагато менше від загальної концентрації іонів у діелектрику n ($n \sim 10^{23}$ см⁻³), оскільки лише деякі іони беруть участь у такому виді поляризації.

Термічно активовані локальні перескоки можливі тільки для слабозв'язаних іонів, локалізованих в околі структурних дефектів. Під час теп-

лового хаотичного руху слабозв'язані іони долають деякий середній потенціальний бар'єр U , який розділяє два (або більше) ймовірні місцеположення іона. Зрозуміло, що тимчасова локалізація таких іонів може зберігатися лише за не дуже високих температур ($U \gg kT$).

Уздовж будь-якого певного напрямку, обраного в діелектрику, наприклад уздовж осі x (рис. 3.12), переміщується лише $n_0/3$ слабозв'язаних іонів. Середня відстань δ , що розділяє ймовірні положення локалізації таких іонів, має порядок постійної кристалічної ґратки ($\delta \approx 10^{-9}$ м). За традицією δ називають довжиною вільного пробігу.

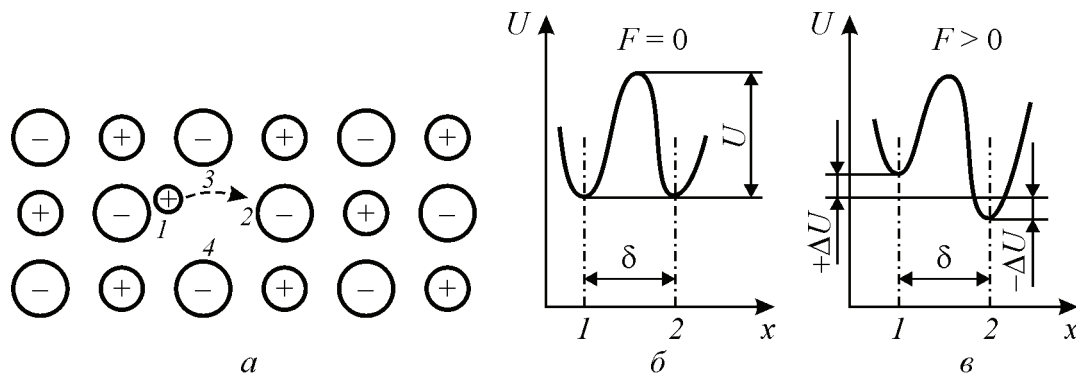


Рис. 3.12. До розрахунку поляризованості іонної теплової поляризації:

a – малий позитивний іон домішки локалізується біля одного із чотирьох негативних іонів (1) і має можливість перескоку до другого іона (2);

b – без зовнішнього поля позиції 1 і 2 рівноймовірні;

c – зовнішнє поле стимулює перескоки $1 \rightarrow 2$

Рівноймовірні положення іонів у потенціальних мінімумах на рис. 3.12, a позначено цифрами 1 і 2 . Ймовірність того, що у процесі своїх коливань біля рівноважного стану (в потенціальній ямі 1 або 2) за температури T іон може набути енергії, більшої або рівної висоті бар'єра U , становить $\exp(-U/kT)$. У такому разі іон долає потенціальний бар'єр і перескакує, наприклад, з положення 1 у положення 2 (або навпаки). Якщо частота теплових коливань іонів (дебаївська частота) дорівнює ν герців, то за секунду з енергетичного положення 1 в положення 2 (і навзаєм) перестрибує така кількість іонів:

$$n_{12} = n_{21} = \frac{n_0}{6} \nu \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (3.28)$$

Очевидно, що у разі такої зустрічної дифузії електричної поляризації не виникає.

Якщо ж до діелектрика прикласти електричне поле F , напрямлене вздовж обраної осі x , то ймовірність переходів слабозв'язаних іонів з положення 1 в положення 2 підвищиться (рис. 3.12, б), тоді як імовірність зустрічних переходів – знизиться. З огляду на це висота потенціального бар'єра, подоланого іонами, у першому варіанті зменшиться на значення ΔU , а у другому – збільшиться на ΔU , здобутої іоном в електричному полі F під час його переміщення на відстань $\delta/2$, тобто $\Delta U = qF\delta/2$.

Таким чином, електричне поле порушує симетрію у рівномірному розподілі дефектних іонів. Через деякий час після ввімкнення електричного поля $n_2 > n_1$: $n_1 = n_0/6 - \Delta n$; $n_2 = n_0/6 + \Delta n$.

Така дифузія іонів приводить до поляризації. Оскільки Δn становить надмірну концентрацію іонів, створену в положенні 2, то очевидно, що індукований полем електричний момент одиниці об'єму (поляризованність) $P = \Delta n q \delta$.

У розглянутій моделі теплової поляризації із загальної кількості слабозв'язаних іонів n_0 у стрибках через бар'єр фактично бере участь лише деяка їх частина Δn , тому треба визначити середню елементарну поляризованність α_{it} , розраховану на один домішковий іон (зокрема і на ті домішкові іони, які фактично не зміщувалися): $P = n_0 \bar{p} = n_0 \alpha_{it} F$.

За виразами можна розрахувати значення поляризованності для теплової іонної поляризації:

$$\alpha_{it} = \frac{\Delta n}{n_0} \frac{q\delta}{F}. \quad (3.29)$$

Отже, подальші розрахунки полягають у знаходженні значення Δn (яке залежить від температури і від напруженості електричного поля), а також часу встановлення теплової іонної поляризації (залежність Δn від часу):

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{dn_1}{dt}.$$

Розглянемо *динаміку зміни концентрації* надлишкових іонів у положенні 1 після ввімкнення поля F . Під час переходу в положення 2 ці іони долають потенціальний бар'єр $U - \Delta U$, а у разі зустрічних переходів – бар'єр $U + \Delta U$:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 v \exp\left(-\frac{U + \Delta U}{kT}\right) + n_2 v \exp\left(-\frac{U - \Delta U}{kT}\right).$$

Підставляючи значення n_1 і n_2 , отримаємо

$$\frac{dn_1}{dt} = v e^{-\frac{U}{kT}} \left[\frac{n_0}{6} \left(e^{-\frac{\Delta U}{kT}} - e^{\frac{\Delta U}{kT}} \right) + \Delta n \left(e^{-\frac{\Delta U}{kT}} + e^{\frac{\Delta U}{kT}} \right) \right]. \quad (3.30)$$

У слабких електричних полях $\Delta U \ll kT$, так що можна зробити підстановку:

$$\exp\left(\pm \frac{\Delta U}{kT}\right) = 1 \pm \frac{\Delta U}{kT} = 1 \pm \frac{q\delta F}{2kT}.$$

У цьому разі рівняння (3.30) спрощується:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_0 q \delta F}{12kT} 2v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) + 2\Delta n \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Далі доцільно замінити dn_1/dt на $-d(\Delta n)/dt$ і ввести важливе позначення:

$$\tau = \frac{1}{2v} \exp\left(\frac{U}{kT}\right); \quad A = \frac{n_0 q \delta F}{12kT}.$$

Параметр τ має розмірність часу та є *часом релаксації*, який визначається власною частотою теплових коливань іонів v і значенням подоланого ними потенціального бар'єра U та експоненціально залежить від температури (швидко зменшується зі зниженням температури).

Після підстановки нових позначень рівняння (3.30) набуде такого вигляду:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - A}{\tau}. \quad (3.31)$$

Розв'язок диференціального рівняння (3.31) такий:

$$\Delta n = A + C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Сталу інтегрування C визначають за початковими умовами: $t = 0$; $\Delta n = 0$, звідки $C = -A$. Підставляючи значення A для шуканої величини, отримаємо

$$\Delta n = \frac{n_0 q \delta}{12kT} F \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau}}\right).$$

Після підстановки значення Δn у вираз (3.29) отримуємо

$$\alpha_{it} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau}}\right).$$

Якщо поле діє порівняно тривалий час ($t \rightarrow \infty$), то встигає встановитися теплова іонна поляризація, при цьому

$$\alpha_{it} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}. \quad (3.32)$$

Як бачимо з формули (3.32), поляризованість теплової іонної поляризації залежить від температури, зменшуючись із підвищенням температури, оскільки інтенсивність теплових коливань, яка зростає з температурою, перешкоджає впорядкованому розподілу дефектних іонів у потенціальних «пастках».

Розглянемо динамічні властивості теплової поляризації, описуючи їх дисперсійним рівнянням Дебая. Врахуємо **нелінійність** цього механізму поляризації. У достатньо сильних електричних полях мають проявлятися нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму, зокрема й іонної поляризації. Нелінійність має виникати за умов, коли сильне електричне поле спричиняє перекидання іонів через потенціальний бар'єр (у слабких полях це перекидання здійснюється за рахунок флуктуації теплових коливань, а електричне поле лише змінює ймовірність перекидання).

Врахувати нелінійність у цій задачі можна традиційним способом (як у разі пружної електронної поляризації): спрощуючи вираз (3.30) під час розкладання в ряд $\exp(\pm \Delta U/kT)$, зберегти, крім перших двох членів, кілька наступних членів ряду. Однак інтегрування рівняння (3.30) можна виконати і в загальному вигляді, не вдаючись до операції розкладання в ряд (це теж дає змогу врахувати нелінійність): у круглих дужках виразу (3.30) записано гіперболічні синус і косинус, тому його можна подати у такому вигляді:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{d(\Delta n)}{dt} = 2\nu \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left[-\frac{n_0}{6} sh \frac{\Delta U}{kT} + \Delta n ch \frac{\Delta U}{kT} \right].$$

Введемо позначення $2\nu \exp(-U/kT) = 1/\tau_0$, тоді вираз перетвориться у таке рівняння:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} ch \left(\frac{\Delta U}{kT} \right) \left[-\Delta n + \frac{n_0}{6} th \frac{\Delta U}{kT} \right].$$

Розв'язок рівняння для $\Delta n(T, F, t)$ має вигляд

$$\Delta n = \frac{n_0}{6} th \frac{\Delta U}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} ch \frac{\Delta U}{kT}\right) \right].$$

Використовуючи вираз (3.29), отримуємо вираз для нелінійної поляризованості:

$$\alpha_{i.t}(F, t) = \frac{q\delta}{6F} th \frac{\Delta U}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} ch \frac{\Delta U}{kT}\right) \right].$$

Коли поляризація встигає встановитися, $t \rightarrow \infty$,

$$\alpha_{i.t}(F) = \frac{q\delta}{6F} th \frac{\Delta U}{kT}.$$

Перейдемо до традиційного методу врахування нелінійності (розкладання у ряд), $\alpha_{it}(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \dots$, й розкладемо в ряд за параметром $\Delta U/kT$ гіперболічний тангенс:

$$th \frac{\Delta U}{kT} = \frac{\Delta U}{kT} - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta U}{kT} \right)^3 + \dots$$

У результаті врахування нелінійності теплової іонної поляризації можна отримати

$$\alpha_0 = \frac{(q\delta)^2}{12kT}; \quad \alpha_1 = 0; \quad \alpha_2 = -\frac{(q\delta)^4}{144(kT)^2}; \quad \alpha_3 = 0.$$

У сильному електричному полі відбувається насичення поляризації – поляризованість, а отже, діелектрична проникність *знижується*.

Час релаксації залежить також від напруженості електричного поля:

$$\tau(F) = \tau_0 c h^{-1} \frac{\Delta U}{kT} = \tau_0 \left[1 - \frac{1}{8} \frac{q^2 \delta^2 F^2}{k^2 T^2} \right].$$

Звідси випливає, що у сильному електричному полі, коли відбуваються змушені полем перекидання іонів над бар'єром, тепла (стрибкова) поляризація встановлюється швидше, а отже, й поляризованість у сильному полі знижується. За невеликим винятком, нелінійність теплової іонної поляризації характерна лише для дуже сильних полів, порівнянних із напруженістю електричного пробоя твердого діелектрика. Незважаючи на це, розгляд нелінійності такого механізму поляризації становить значний теоретичний інтерес.

Електронна тепла поляризація. Цей механізм поляризації характерний тільки для твердих діелектриків. Припустімо, в околі визначеного типу структурних дефектів у діелектрику є слабозв'язані електрони (або електронні дірки), які можуть перебувати у двох або декількох еквівалентних позиціях – «пастках», розділених потенціальним бар'єром. Зазвичай це електрони, захоплені дефектами кристала або домішковими іонами. Такі центри є місцями нерегулярного розподілу електричного заряду в кристалічній ґратці твердого діелектрика.

Захоплені вакансіями електрони (дірки) можуть привести до теплової поляризації лише тоді, коли основний стан цих електронів є виродженим, причому комбінації вироджених хвильових функцій можуть створити дипольні моменти. Якщо немає електричного поля, то під впливом теплових флуктуацій електрон чи дірка послідовно переходить з одного ймовірного

місця в інше. Очевидно, що ці хаотичні переміщення зарядів не приводять до поляризації, якщо зовнішнього електричного поля немає, а прикладання цього поля стимулює «уніполярність» електронних переходів і зумовлює появу індукованого зовнішнім полем електричного моменту одиничного об'єму діелектрика, тобто підвищує поляризованість.

Час релаксації для такого механізму поляризації зазвичай досить великий ($10^{-2} \dots 10^{-7}$ с). Теплова (релаксаційна) електронна поляризація відіграє істотну роль для таких технічно важливих діелектриків, як рутил (TiO_2), перовскіт (CaTiO_3) і подібних їм складних оксидів титану, цирконію, ніобію, танталу, свинцю, церію, вісмуту, в яких, особливо у полікристалічному стані, спостерігається висока концентрація дефектів кристалічної структури. У процесі синтезу кераміки (чи вирощування кристалів) із суміші оксидів застосовують високу температуру, тому імовірність виникнення кисневих дефектів (аніонних вакансій) достатньо висока. Електрична компенсація цих дефектів відбувається через зниження валентності катіонів, розміщених поблизу аніонної вакансії. Таким чином, створюються умови для електронного обміну між сусідніми з вакансією катіонами, що й приводить до поляризації.

Один з можливих варіантів виникнення електронної поляризації в рутилі зображено на рис. 3.13, де на вибраному перетині кристала TiO_2 сусідніми аніонній вакансії є три іони титану (в об'ємі кристала таких сусідів шість). У разі компенсації заряду іона кисню, якого бракує у ґратці, два сусідні іони титану стають тривалентними: вони містять на зовнішній оболонці по одному слабозв'язаному електрону. Модель передбачає, що ці два електрони можуть долати деякий потенціальний бар'єр і перескакувати (перерозподілятися) між шістьма іонами титану, сусідніми з кисневою вакансією.

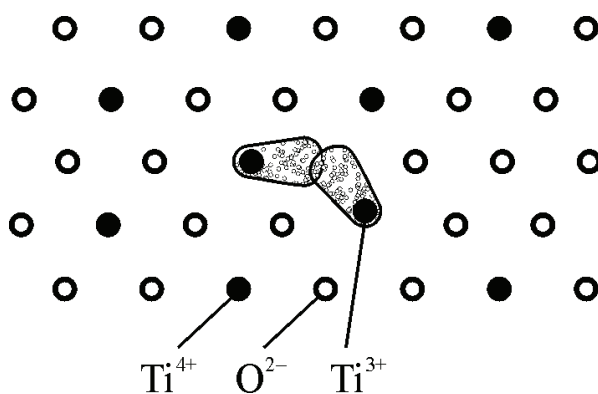


Рис. 3.13. Електронна тепла поляризація в рутилі: планарна модель ґратки діоксиду титану з аніонною вакансією кисню

Якщо немає електричного поля, то ці переходи під впливом теплових коливань ґратки у різних подібних центрах відбуваються хаотично і не приводять до поляризації, а ввімкнення електричного поля узгоджує електронні переходи в аніонних вакансіях тим більшою мірою, чим вища напруженість електричного поля. Так можна уявити появу електронної теплової поляризації в рутилі.

Варто зауважити, що концентрація дефектів у кристалі може бути не дуже високою, але внесок такого механізму поляризації у значення ϵ може виявитися досить великим через дуже високу поляризованість значно розширеної орбіти електронів поблизу дефектів. Хвильові функції таких «напіввільних» електронів «розмиті» в досить великому об'ємі в околі вакансії. Щоб зрозуміти причину цієї високої поляризованості, згадаємо, що у разі пружної поляризації α_e пропорційна кубу радіуса електронної орбіти.

Модель, подана на рис. 3.13, повною мірою еквівалентна описаному механізму іонної теплової поляризації. Можна стверджувати, що результати, отримані для статистичної моделі іонної поляризації, застосовні й для механізму електронної поляризації. Тоді поляризованість електронної релаксацийної (теплової) поляризації

$$\alpha_{e.T} = \frac{e^2 \delta^2}{12kT}, \quad (3.34)$$

де e – заряд електрона; δ – відстань між рівноважними станами. У рутилі TiO_2 за кімнатної температури залежно від концентрації аніонних дефектів значення високочастотної (10 ГГц) діелектричної проникності $\epsilon_{\text{вч}} \approx 100$, а на низькій частоті (10 кГц) може підвищитися до $\epsilon_{\text{нч}} \approx 110 \dots 2000$.

За досить високих температур для опису руху електронів (дірок) у кристалах можна нехтувати квантовомеханічними ефектами; у металах і напівпровідниках електрони й дірки у кристалах потрібно розглядати як квазічастинки – особливі збуджені стани кристала. У діелектриках за рахунок електрон-фононної взаємодії ефективна маса електронів у кристалі може бути значно більшою від маси вільного електрона. Зазвичай велике значення ефективної маси електрона свідчить про те, що він перебуває в

поляронному стані, який зазвичай виникає в діелектриках із високою іонною поляризовністю, для яких різниця $\epsilon_{\text{іон}} - \epsilon_{\text{опт}}$ стає значною – зокрема в рутилі, а також у кристалах зі структурою типу перовскіту. Однак варто наголосити, що модельні розрахунки електронної поляризації в подібних діелектриках, які мають досить складну кристалічну структуру, є непростими, так само як порівняння розрахунків з експериментальними даними за таких умов, оскільки більшість досліджень проводили на полікристалічних речовинах.

Більш зручною моделлю для теоретичного вивчення і порівняння з результатами експериментів є іонні кристали найпростішої структури: лужно-галоїдні або напівпровідників типу ZnS.

У лужно-галоїдних кристалах появу електронно-релаксаційної поляризації пояснюють порушенням центрів фарбування (F -центрів), тобто структурних дефектів, що виникають у результаті локалізації електронів поблизу вакантних аніонних вузлів у простій кубічній ґратці кристала. Проте в лужно-галоїдних кристалах зі звичайною (невисокою) концентрацією F -центрів через малість ефекту важко отримати надійні експериментальні дані про макроскопічний внесок електронної теплової поляризації. Центри фарбування, подібні F -центрам, наявні й у інших кристалах, наприклад у кварці (модель для рутилу, подана на рис. 3.13, також близька за структурою до моделі F -центру). Центри фарбування зазвичай активуються жорстким електромагнітним опроміненням. Експериментально було показано, що в опроміненних кристалах димчастого кварцу за низьких температур відбувається релаксаційна поляризація, зумовлена захопленнями в околі дефектів електронами або дірками.

У кристалах сірчастого цинку або сірчастого кадмію електронна поляризація виникає після фотоактивації кристала ультрафіолетовим випромінюванням. Спостерігаються діелектричні спектри, характерні саме для релаксаційного (теплового) механізму поляризації, тобто зміщення із частотою температурного максимуму діелектричних втрат. Експериментально було встановлено, що час релаксації пов'язаний з температурою відомим співвідношенням: $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$. Теплова електронна поляризація в

активованих домішками кристалах ZnS і CdS з'являлася тільки після або під час освітлення цих кристалів, тому виявлений ефект підвищення діелектричної проникності було названо фотодіелектричним.

Найбільш точно розрахувати поляризованість для електронної теплової поляризації можна тільки на основі квантовомеханічної моделі, запропонованої Г. Фреліхом, згідно з якою для електронів (дірок), захоплених дефектами кристала, необхідно створити певні умови. Основний стан релаксувального електрона передусім має бути виродженим, тобто в енергетичній смузі порядку kT над основним станом мають бути принаймні два рівні енергії. Це відбувається, наприклад, коли електрон, що компенсує аніонну вакансію, має можливість локалізуватися на декількох сусідніх позитивних іонах (ситуація, аналогічна показаній на рис. 3.13). Така сама ситуація ймовірна й тоді, коли катіонна вакансія компенсується діркою, розміщеною на найближчих до цієї вакансії аніонах. У цих випадках можливість розщеплення основного стану є очевидною, причому обсяг розщеплення залежить від обмінного інтеграла переходу електронів між сусідніми катіонами (або інтеграла переходу дірок між аніонами). Важливо також, щоб комбінація хвильових функцій вироджених рівнів приводила до появи дипольного моменту, тому одні рівні мають бути парними, а інші – непарними. Цю умову, яка залежить від симетрії хвильових функцій у різних структурах, важко виконати в «жорстких» (слабополяризованих) кристалічних ґратках. Натомість коли дефектний електрон спричиняє *деформацію* кристалічної ґратки, тим самим забезпечуючи виродження (нееквівалентність) рівнів, він перебуває у поляронному стані. За цих умов чим сильніша взаємодія електрона зі зміщеннями ґратки, тим вища ймовірність виникнення електронної поляризації.

Отже, з електронною поляризацією, спричиненою тепловим рухом, пов'язано досить широке коло процесів, що відбуваються у твердих діелектриках: фотодіелектричний ефект у кристалах широкозонних люмінесцентних напівпровідників, діелектрична релаксація в іонних кристалах, зумовлена наявністю центрів фарбування, діелектрична релаксація електронів, захоплених донорними центрами в оксидних напівпровідниках, і,

нарешті, істотне підвищення на низьких частотах діелектричної проникності в полікристалічних речовинах типів рутилу і перовскіту.

3.6. Рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца

Важливою проблемою у фізиці діелектриків є обчислення макроскопічної діелектричної проникності ε з отриманих формул про поляризованість різних механізмів ($\alpha_e, \alpha_i, \alpha_d, \alpha_{et}, \alpha_{it}, \alpha_{dt}$), визначених через молекулярні константи діелектрика. У підрозд. 3.1 знайдено співвідношення, яке дозволяє обчислити діелектричну проникність, коли відома повна поляризація діелектрика P :

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}. \quad (3.34)$$

Очевидно, що за наявності у діелектрику декількох (k) невзаємодійних механізмів поляризації електричний момент одиниці об'єму діелектрика можна знайти з такого виразу:

$$P = (\sum n_k \alpha_k) F, \quad (3.35)$$

де α_k – поляризованість k -го механізму; n_k – концентрація частинок k -го механізму поляризації; F – електричне поле, яке діє на частинку. З розглянутих вище моделей елементарних механізмів пружної і теплової поляризації $k = 1, 2, \dots, 6$.

Діюче електричне поле у діелектрику. Здавалося б, вирази (3.34) і (3.35) можуть цілком вирішити поставлене завдання, тобто розрахувати діелектричну проникність за відомими молекулярними константами діелектрика – через поляризованість. Проте, щоб використовувати ці вирази, необхідно знайти співвідношення між середнім макроскопічним полем E і діючим (локальним) полем F . Розглянемо саме цю важливу проблему в теорії діелектриків.

Тільки для газів, молекули яких віддалені одна від одної на порівняно великі відстані, можна вважати, що

$$F \approx E, \quad (3.36)$$

причому поле $E = (D - P)/\epsilon_0$ характеризує поле зовнішніх електричних зарядів, ослаблене «деполяризувальними» зарядами, які з'являються на поверхні діелектрика (поблизу електродів) унаслідок поляризації. В рідких і твердих діелектриках локальне (діюче) поле істотно відрізняється від поля E ; у загальному вигляді

$$F \approx E + \Gamma, \quad (3.37)$$

де Γ – результуюче поле, що враховує вплив на розглянуту частку решти *поляризованих* частинок діелектрика.

Загальна задача знаходження поля Γ без урахування конкретних структурних особливостей діелектрика є дуже складною. Г. Лорентц розв'язав важливу *спрощену* задачу, яка дозволяє знайти локальне поле для діелектриків, які не мають у своїй структурі полярних молекул. За цієї умови

$$F = E_{\text{Лор}} = E + E_1; \quad (3.38)$$

$$E_{\text{Лор}} = \frac{\epsilon + 2}{3} E > E,$$

де поправка E_1 – це поле, зумовлене дією на певну частинку всіх поляризованих частинок, $E_1 = P/3\epsilon_0$. Г. Лорентц довів, що у високосиметричних неполярних діелектриках вплив близько розміщених частинок взаємно компенсується і його не треба враховувати.

Використовуючи співвідношення (3.38), яке є хорошим наближенням для неполярних діелектриків, можна вивести загальне розрахункове співвідношення, що поєднує діелектричну проникність і поляризованість діелектриків – його називають формулою Клаузіуса–Мосотті, оскільки вперше воно було встановлено під час дослідження *оптичних властивостей* діелектриків (тобто окремо для електронної пружної поляризації), а потім було узагальнено Лорентцом і для інших механізмів поляризації. Однак для *полярних* (рідких або твердих) діелектриків формула Клаузіуса–Мосотті–Лорентца не застосовна – у цьому полягає «поляризаційна катастрофа».

Оскільки наближення Лорентца виявилось вдалим вирішенням частини проблеми, то співвідношення (3.39) узагальнюють і для полярних

діелектриків. У цьому разі для слабких електричних полів (тобто для лінійних діелектриків) замість (3.37) можна записати такий вираз:

$$F = E + E_1 + E_2,$$

де поле E_1 , як і у співвідношенні (3.38), становить поправку Лорентца, а E_2 враховує дію на розглянуту частинку її *близького оточення* (для неполярних високосиметричних діелектриків можна вважати $E_2 = 0$). Поля (рис. 3.14), що входять у вираз (3.38),

$$E = (D - P)/\epsilon_0; \quad E_1 = P/3\epsilon_0; \quad E + E_1 = E(\epsilon + 2)/3. \quad (3.39)$$

Поле E_2 у загальному випадку – це *складова вздовж зовнішнього поля* E від деякого внутрішнього B (рис. 3.14, б), що враховує дію сусідніх *поляризованих* молекул на задану.

Багато дослідників продовжують розраховувати локальне поле для *полярних* діелектриків. Розв'язки, найбільш важливі з яких отримали під час досліджень Л. Онзагера, Дж. Кірквуда і Г. Фреліха, за певних умов добре описують експериментальні результати для окремих полярних діелектриків, але не є універсальними. Розрахунок локальних полів у дипольних і низькосиметричних діелектриках вважають однією з найбільш складних задач у теорії діелектриків.

Достатньо простим і водночас дуже важливим прикладом застосування сучасної теорії до властивостей діелектриків є опис поляризації іонних кристалів. Використовуватимемо модель, що ґрунтується на динаміці кристалічної ґратки. Ця динамічна модель, розроблена М. Борном, дозволяє не тільки коректно пояснити інфрачервону (пружну іонну) поляризацію й електромагнітне поглинання іонних кристалів, але і встановити низку важливих співвідношень, до яких належать рівняння Борна для розрахунку ϵ іонних кристалів і співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера, яке

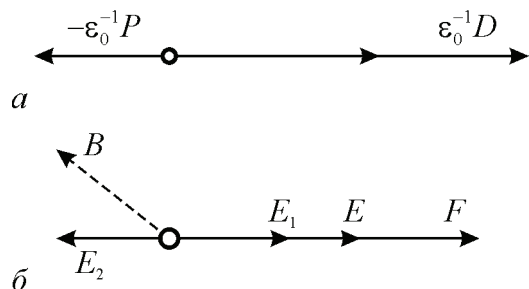


Рис. 3.14. Електричні поля у діелектрику:

а – середнє макроскопічне поле

$$E = D/\epsilon_0 - P/\epsilon_0;$$

б – локальне поле, що діє на кожну частинку,

$$F = E + E_1 + E_2$$

пов'язує діелектричну проникність, оптичний коефіцієнт заломлення й частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів. Розглянемо застосування динамічної теорії Борна для пояснення особливих властивостей іонних кристалів з дуже високою діелектричною проникністю. Врахування електронної поляризованості, виконане Дж. Слетером і Б. Сігеті, й, особливо, важливе припущення В. Кокрена про температурну залежність частоти поперечних оптичних фононів (про «м'яку моду» коливань кристалічної ґратки) дозволяють досить просто пояснити надвисоку поляризованість параелектриків типу зміщення.

Діелектрична проникність газів. З багатьох можливих механізмів поляризації у газах відбуваються лише електронна пружна (α_e) і дипольна теплова ($\alpha_{д.т}$) поляризації. Оскільки взаємодією молекул у газах можна знехтувати, то природно припустити, що локальне поле (яке діє на молекулу) мало відрізняється від середнього макроскопічного поля $F \approx E$, а статична діелектрична проникність не набагато перевищує одиницю. Використовуючи наведені співвідношення (3.39) й ураховуючи зроблене припущення, можна отримати для діелектричної проникності газів таку формулу:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\sum n_k \alpha_k}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{n_e \alpha_e + n_d \alpha_{д.т}}{\varepsilon_0}, \quad (3.40)$$

де $\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 r^3$; $\alpha_{д.т} = p_0^2/3kT$.

У *неполярних газах* діелектрична проникність фактично дорівнює оптичному коефіцієнту заломлення:

$$\varepsilon_{ел} = n^2 = 1 + \frac{n_e \alpha_e}{\varepsilon_0}, \quad \alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 r^3. \quad (3.41)$$

Припускаючи, що порядок величини $\alpha_e \approx r_{ел}^3 \approx 10^{-30} \text{ м}^3$, і враховуючи, що за нормальних умов концентрація молекул у газі $n_e = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, отримаємо $\varepsilon_{ел} = 1,0004$. Насправді ця величина дорівнює для кисню 1,00055, для водню – 1,00027, для азоту – 1,00058, але мала для гелію ($\varepsilon_{ел \text{ He}} = 1,00007$) через атомну (не молекулярну) структуру газоподібного гелію. Всі вказані значення $\varepsilon_{ел}$

неполярних газів майже повністю узгоджуються з результатами оптичних вимірювань коефіцієнта заломлення.

У *полярних газах*, що містять дипольні молекули (пари H_2O , HCl , CO , NH_3 та інші), можна розділити «внесок» електронної та дипольної поляризації, порівнюючи оптичний коефіцієнт заломлення n досліджуваного газу зі значенням діелектричної проникності $\epsilon_{\text{нч}}$, виміряної на низькій частоті:

$$(\epsilon_{\text{нч}} - n^2) \epsilon_0 = \frac{N_{\text{д}} p_0^2}{3kT}, \quad (3.42)$$

де $N_{\text{д}}$ – концентрація полярних молекул; p_0 – дипольний момент. Цю методику і співвідношення (3.42) часто використовують для *експериментального встановлення дипольних моментів* різних молекул. Дані про значення дипольного моменту складних молекул органічних речовин допомагають розшифровувати молекулярну структуру і будувати правильну модель цих молекул.

Отже, теорія діелектричної поляризації газів натеper є досить досконалою. Розрахунок діелектричної проникності за відомими молекулярними константами діелектрика не становить принципових труднощів, а отримані дані добре узгоджуються з результатами вимірювань. З наведених розрахункових співвідношень (3.41) і (3.42) можна також проаналізувати залежність діелектричної проникності газів від *тиску* і від *температури*.

Модель Лорентца для розрахунку діючого поля. Простий метод обчислення локального поля в однорідних неполярних діелектриках полягає в тому, що для кожної частинки (іона, атома, молекули) діелектрик уже не є *безперервним* середовищем, яке характеризується певними макроскопічними параметрами. Насправді кожна частинка діелектрика оточена іншими частинками і перебуває під впливом їх мікроскопічних полів. У газах через великі відстані між молекулами впливом мікроскопічних молекулярних полів можна знехтувати, що в конденсованих фазах (рідких і твердих діелектриках) і сильно стиснутих газах неприпустимо.

Припустімо, введений Лорентцом для врахування мікроскопічних полів *фізично нескінченно малий об'єм*, що оточує певну молекулу, стано-

вить кулю радіусом r , причому сферична форма не принципова і вибирається виключно для простоти розрахунків. Радіус сфери Лорентца такий, щоб можна було врахувати вплив полів *найближчих сусідів*, які містяться всередині сфери, а молекули поза сферою мають бути віддаленими настільки, щоб їх вплив можна було враховувати як вплив неперервного *поляризованого* середовища. Відповідно до цього вводять суму полів:

$$F = E + E_1 + E_3,$$

де E – середнє макроскопічне електричне поле; E_1 описує вплив полів *віддалених* молекул (розміщених поза сферою Лорентца); E_2 характеризує мікроскопічні поля найближчого до розглянутої молекули «оточення».

Макроскопічне поле E створюють частково електричні заряди, розміщені поза діелектриком або на його поверхні, й частково – поляризація діелектрика P , що діє у напрямку, протилежному прикладеному ззовні полю. Значення поля E можна розрахувати за виразом (3.35)

$$E = \frac{P}{\epsilon_0(\epsilon - 1)}.$$

Для розрахунку поправки Лорентца (поля поляризованої сфери) передбачають, що всі молекули, розміщені всередині сфери Лорентца, вилучено. Потім потрібно знайти значення електричного поля, створюваного поляризованою діелектричною сферою. На поверхні сфери можлива наявність зв'язаного електричного заряду – це подання, еквівалентне об'ємній поляризації діелектрика, що оточує сферу (рис. 3.15).

Електричний заряд на елементарній поверхні dS позначають через dq , для зручності інтегрування вибирають елементарну поверхню у вигляді кільця на сфері, розміщеного під кутом θ до напрямку зовнішнього електричного поля. Елементарний заряд dq створює в центрі сфери напруженість

$$dE_1 = \frac{dq \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

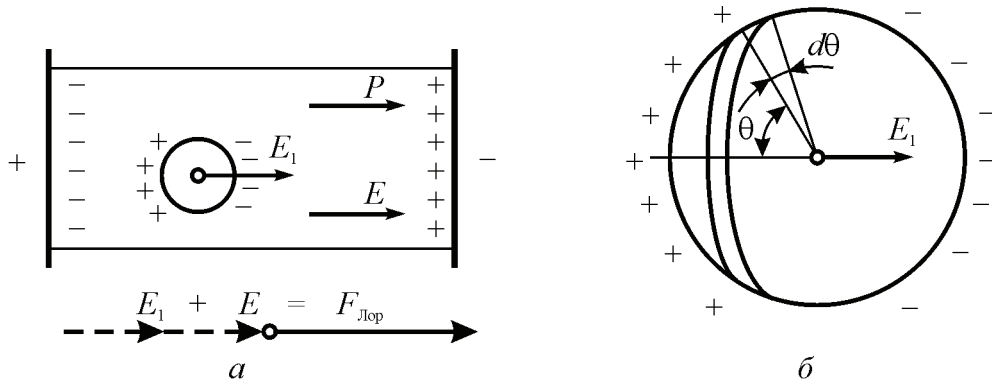


Рис. 3.15. Наближення Лорентца для розрахунку локального поля:

a – виокремлення сфери Лорентца в діелектрику;

б – до розрахунку поля поляризованої сфери

Значення елементарного заряду на розглянутому кільці пропорційне його густині $\rho_{\text{пов}}$ і площі кільця: $dq = \rho_{\text{пов}} dS$. Густина електричного заряду на сфері Лорентца залежить не лише від поляризації діелектрика, але й від кута, який утворює елементарна площадка (показана на рис. 3.15, б) з напрямком макроскопічної поляризації, тобто $\rho_{\text{пов}} = P \cos\theta$. Розмір поверхні кільця розраховують за параметрами, вибраними в цій задачі ($dS = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$). Після інтегрування по всій поверхні сфери, отримаємо

$$E_1 = \frac{P}{2\varepsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\varepsilon_0}.$$

Таким чином, поляризоване діелектричне середовище поза сферою Лорентца створює у центрі цієї сфери електричне поле $E_1 = P/3\varepsilon_0$. Локальне поле у наближенні Лорентца визначається сумою $F = E + E_1$:

$$F = F_{\text{Лор}} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \quad (3.43)$$

З формули (3.43) випливає, що поле Лорентца перевищує середнє макроскопічне поле в $(\varepsilon + 2)/3$ разів. У рідких або твердих діелектриках щільне поляризоване середовище підвищує локальне поле, що діє на частинки. Для газів $\varepsilon = 1$ і $F_{\text{Лор}} = E$, так що наближення, обране у формулі (3.38), у моделі Лорентца підтверджується.

Тепер потрібно оцінити E_2 – поле поляризованих частинок усередині сферичної порожнини. Для діелектрика, який містить полярні молекули («жорсткі» диполі), навіть якщо немає зовнішнього електричного поля, на розглянуту молекулу можуть впливати сильні некомпенсовані електричні поля, які сприяють асоціації диполів, що народжуються і розпадаються під дією хаотичного теплового руху. За таких умов не можна не враховувати поля E_3 . Однак у неполярних діелектриках ці локальні поля індукуються зовнішнім електричним полем («м'які» диполі), причому здебільшого вплив цих полів стає скомпенсованим.

У наближенні Лорентца беруть до уваги можливий випадок компенсації локального поля, яке утворюють частинки всередині сфери, що характерно для багатьох діелектриків. Це зумовлено тим, що для кожної поляризованої частинки (які перебувають усередині порожнини) можна знайти таку, дія якої компенсує вплив першої частинки на ту, яка міститься у центрі порожнини. Така компенсація майже завжди виникає у разі не-впорядкованого розміщення атомів (молекул) у діелектрику, тобто в газах і *неполярних рідинах*. Проте під час хаотичних теплових молекулярних рухів (флуктуацій) можливе тимчасове порушення компенсацій, але загалом все ж виявляється можливим покласти поле $E_2 = 0$. Аналогічний результат отримують і для *твердих* ізотропних діелектриків, наприклад для багатьох неполярних твердо-аморфних діелектриків. У кристалах компенсація локального поля найближчого «оточення» можлива тільки для високосиметричних (найпростіших) структур, що підтверджує розрахунок.

Наближення Лорентца дозволяє отримати порівняно простий вираз для обчислення діелектричної проникності неполярних і високосиметричних діелектриків з відомими молекулярними параметрами. Використовуючи загальний вираз (3.42), що пов'язує поляризацію і діелектричну проникність, а також формулу (3.39), в якій діюче поле виражене через поляризацію, отримують рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца:

$$\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} = \frac{\sum n_k \alpha_k}{3\varepsilon_0}. \quad (3.44)$$

Формулу (3.40) для розрахунку діелектричної проникності газів, у яких значення ε майже не відрізняється від одиниці, отримують з наведеного виразу (3.43) як окремий випадок, якщо у (3.44) покласти $(\varepsilon + 2) = 3$.

Рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца можна використовувати насамперед для розрахунку діелектричної проникності будь-яких газів (не тільки розріджених, але й стиснутих, як неполярних, так і полярних), при цьому враховуючи два можливі механізми поляризації (електронно-деформаційний і дипольний тепловий):

$$\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} = \frac{n_e \alpha_e + n_d \alpha_{dt}}{3\varepsilon_0}.$$

Із деяким наближенням рівняння (3.44) описує і діелектричні властивості неполярних і слабополярних рідин, а також твердих діелектриків, що характеризуються переважно електронною поляризацією:

$$\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} = \frac{n_e \alpha_e}{3\varepsilon_0}.$$

У таких діелектриках значення ε переважно становить 1,8...2,5 і мало відрізняється від квадрата оптичного коефіцієнта заломлення. Прикладами *рідких* діелектриків цього типу можуть бути бензол, чотирихлористий вуглець, трансформаторне масло та інші, менш поширені у техніці діелектрики.

До неполярних твердих діелектриків, у яких $\varepsilon \approx n^2$, можна віднести парафін, полістирол, фторопласт, каучук та подібні. Залежність діелектричної проникності від температури і діелектрична нелінійність у таких діелектриках незначні.

Важливий температурний параметр $TK\varepsilon = \varepsilon^{-1} d\varepsilon/dT$ визначають за рівнянням (3.44) з урахуванням того, що поляризованість α_e від температури не залежить. Диференціюючи обидві частини цього рівняння за температурою, після перетворень можна отримати

$$TK\varepsilon = -\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)\beta_V}{3\varepsilon}, \quad (3.45)$$

де β_V – об’ємний коефіцієнт розширення, $\beta_V = n_e dn_e/dT$. Температурна залежність ϵ у цих діелектриках фактично зумовлена об’ємним розширенням. Отримане співвідношення (3.45) свідчить про те, що для неполярних рідких і твердих діелектриків параметр $TK\epsilon$ є негативним, оскільки у всіх цих речовинах $\beta_V > 0$.

Рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца можна застосувати також і для опису діелектричних властивостей *розчинів полярної рідини* у неполярній, при цьому розчини не мають бути концентрованими, щоб полярні молекули були значно віддаленими одна від одної. Використовуючи для розрахунку діелектричної проникності цих розчинів рівняння (3.44), слід ураховувати, що n_0 означає концентрацію *розчинених* полярних молекул, які мають власний дипольний момент p_0 . У таких розчинах за рахунок полярних молекул, що характеризуються дебаївським механізмом поляризації, температурний коефіцієнт діелектричної проникності може бути *позитивним*. Проаналізувати залежність $\epsilon(T)$ можна методом, аналогічним попередньому, диференціюючи за температурою ϵ у рівнянні (3.44).

Теплова йонна й електронна поляризації, на відміну від дебаївського механізму дипольної орієнтації, характерні переважно для твердих діелектриків, що мають дефектну структуру. Дефекти досить далеко віддалені один від одного, щоб за високих температур можна було знехтувати їх взаємодією, тому для неполярних твердих діелектриків простої структури «внесок» цих механізмів поляризації у діелектричну проникність також можна враховувати за допомогою рівняння (3.44), але враховуючи вплив поляризації навколишнього середовища на електричний момент диполя.

Отже, рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца можна вважати основним співвідношенням, що дозволяє розрахувати діелектричну сталу з молекулярних констант для великого кола діелектриків.

3.7. Особливості міграційної поляризації

Модель Лорентца і розрахунок діелектричної проникності на її основі необхідні лише у разі *мікроскопічних механізмів* поляризації. У неоднорідних діелектриках, окрім розглянутих механізмів теплової та пружної поляризації, можлива поява електричного моменту одиниці об'єму за рахунок *макроскопічних механізмів* накопичення зарядів на межах неоднорідностей. Ця поляризація за певних умов відіграє істотну роль як для спеціальної зміни властивостей певних діелектриків, так і для контролю за надійністю електроізоляційних конструкцій.

Міграційна поляризація – це додатковий механізм поляризації, що виникає у твердих тілах неоднорідної структури за наявності макроскопічних неоднорідностей або домішок, зникає за найбільш низьких частот і супроводжується значним розсіюванням електричної енергії (втратами).

Причинами виникнення такої поляризації є наявність шарів з різною провідністю або напівпровідні вкраплення в технічних діелектриках. Механізм цієї поляризації такий: у разі внесення неоднорідних матеріалів у електричне поле вільні електрони та іони провідних і напівпровідних вкраплень переміщуються в межах кожного вкраплення, яке набуває вигляду величезної поляризованої області. Крім того, у граничних шарах шаруватих матеріалів і в навколоелектродних шарах можуть накопичуватися заряди іонів, які повільно рухаються, що також створює ефект міграційної поляризації. Міграційною можна вважати й іонно-релаксацийну поляризацію за умови, що слабозв'язані іони переміщуються на відстані, яка перевищує період кристалічної ґратки.

Оскільки йдеться про макроскопічні механізми поляризації, то й модельний розгляд міграційної поляризації доцільно здійснювати за допомогою *електричних схем*.

Найпростішу схему заміщення неоднорідного діелектрика, що враховує процес об'ємнозарядної поляризації, показано на рис. 3.16, *а*. Міграційна поляризація можлива тільки на низьких частотах, тому порівняно швидкі процеси теплової та пружної поляризації моделюються на схемі заміщення конденсатором $C(\infty)$, маючи настільки високу частоту ($\omega \rightarrow \infty$),

за якої процеси повільної поляризації вже не проявляються. Крім того, резистор R урахує електропровідність діелектрика. Власне міграційну поляризацію подано на схемі (рис. 3.16, *a*) послідовним $r - C_a$ ланцюжком.

Щоб дослідити природу міграційної поляризації, бажано перейти від параметрів схеми заміщення $C(\infty)$, C_a , r та R до параметрів діелектрика ϵ і $\text{tg}\delta$, що

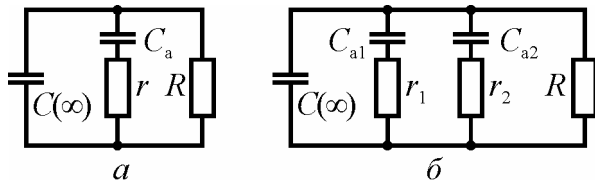


Рис. 3.16. Еквівалентні схеми заміщення неоднорідного діелектрика з об'ємнозарядною (міграційною) поляризацією та електропровідністю у разі одного (*a*); двох (*б*) часів релаксації

дозволяє передусім описати основні залежності діелектричної проникності міграційної поляризації (від частоти, від температури й від напруженості поля).

Якщо нехтувати електропровідністю ($R \rightarrow \infty$), то аналіз схеми заміщення діелектрика з міграційною поляризацією значно спроститься.

Перехідний процес для частини схеми $r - C_a$ (спадання напруги U_a на ємності C_a у разі замикання цього ланцюжка) описують рівнянням

$$rC_a \frac{dU_a}{dt} + U_a = 0,$$

розв'язком якого є вираз $U_a = U_0 \exp(-t/\tau_a)$, де $\tau_a = rC_a$. Повна провідність для спрощеної ($R \rightarrow \infty$) схеми на рис. 3.16, *a*

$$Y^* = i\omega \left[C(\infty) + \frac{C_a}{1 + i\omega\tau_a} \right].$$

Оскільки у схемі є активна і реактивна провідності, то повна провідність є комплексною. Поділяючи її на дійсну та уявну частини, можна отримати

$$Y^* = \omega^2\tau_a \frac{C_a}{1 + \omega^2\tau_a^2} + i\omega \left[C(\infty) + \frac{C_a}{1 + \omega^2\tau_a^2} \right]. \quad (3.46)$$

Порівняємо вираз (3.46) з відомим виразом для провідності конденсатора:

$$Y^* = (\epsilon'' + i\epsilon')C_0,$$

де C_0 – геометричний фактор, що пов’язує величину ε з розмірами конденсатора.

У результаті цього можна отримати

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \frac{C(\infty)}{C_0} + \frac{C_a}{C_0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_a^2}; \\ \varepsilon'' &= \frac{C(\infty)}{C_0} \frac{\omega \tau_a}{1 + \omega^2 \tau_a^2}.\end{aligned}\tag{3.47}$$

Для формул (3.47) можна визначити низькочастотну (до початку дисперсії) діелектричну проникність $\varepsilon(0)$ (за частоти $\omega \rightarrow 0$) і високочастотну діелектричну проникність $\varepsilon(\infty)$ (після закінчення дисперсії, за частоти $\omega \rightarrow \infty$):

$$\varepsilon(0) = \frac{C(\infty) + C_a}{C_0}; \quad \varepsilon(\infty) = \frac{C(\infty)}{C_0}.$$

Діелектричний внесок від міграційної поляризації, як бачимо, дорівнює $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$.

Тепер розглянемо загальну схему (рис. 3.16, *a*), не нехтуючи провідністю, й з урахуванням того, що $rC_a = \tau_a$, знайдемо

$$Y^* = \frac{1}{R} + i\omega \left[C(\infty) + \frac{C_a}{1 + \omega \tau_a} \right].$$

Поділивши цей вираз на дійсну й уявну частини виразу (3.42) і виконавши нескладні перетворення, можна отримати

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \frac{C(\infty)}{C_0} + \frac{C_a}{C_0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_a^2}; \\ \varepsilon'' &= \frac{C(\infty)}{C_0} \frac{\omega \tau_a}{1 + \omega^2 \tau_a^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega},\end{aligned}\tag{3.48}$$

де σ – провідність, що враховується на схемі заміщення параметром R . Отже, модель неоднорідного діелектрика, подану на рис. 3.16, *a*, можна вважати універсальною. Можливого ускладненню, зумовленому тим, що

релаксаційний спектр дисперсії ε є більш розмитим, ніж випливає з формул (3.48), запобігають, вносячи у схему заміщення декілька ланок $r_i C_{ai}$, які описують накопичення об'ємного заряду неоднорідного діелектрика (рис. 3.16, б). Завдяки такому методу враховують кілька часів релаксації та пояснюють розширення залежності $\varepsilon(\omega)$ у діапазоні частот.

Узагальнення

1. Найважливішою макроскопічною характеристикою діелектриків є *діелектрична проникність* ε . У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що ε_{ij} є симетричним тензором другого рангу, тому внаслідок анізотропії діелектрика діелектрична проникність може істотно відрізнятися в різних напрямках. Цей параметр залежить від багатьох умов. Для нецентросиметричних діелектриків характерна діелектрична проникність механічно затисненого і вільного діелектрика, а для полярних – ще й ізотермічна й адіабатична проникність.

2. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії введено вектор поляризованості \mathbf{P} , який за числовим значенням дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика та напрямку електричного поля в діелектрику \mathbf{E} . В ізотропному діелектрику вектори \mathbf{P} і \mathbf{E} колінеарні.

3. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в ε разів менше, ніж у вакуумі, оскільки створюється лише «вільним» зарядом на електродах, тобто некомпенсованим поляризацією зарядом, що зв'язує частину повного електричного заряду. З огляду на це введено вектор електричної індукції \mathbf{D} , який характеризує повний заряд на електродах.

4. Вектори \mathbf{P} , \mathbf{D} і \mathbf{E} пов'язані простим співвідношенням, яке випливає з макроскопічної електродинаміки усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малими об'ємом і часовим інтервалом, у результаті чого можна отримати рівняння Максвелла у речовині. Для більшості діелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність $\mu = 1$. З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

5. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової та об'ємно-зарядової поляризації, в яких зміщуються в електричному полі електрони, іони або орієнтуються диполі.

6. *Пружна* (деформаційна) поляризація, яка майже не залежить від температури, є найменш інерційним видом поляризації, тому зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

7. Електронна пружна поляризація – це *загальний* механізм поляризації, тому що деформація електронних оболонок атомів або іонів у електричному полі відбувається в усіх без винятку діелектриках. Окрім того, це *найменш інерційний* поляризаційний механізм, оскільки маса електронів набагато менша, ніж ефективна маса інших частинок (іонів або молекулярних диполів), які беруть участь у процесах поляризації. Швидке встановлення електронної поляризації дозволяє знайти експериментально її внесок до статичної діелектричної проникності $\epsilon_{\text{стат}}$ певного діелектрика.

8. Іонна пружна поляризація характерна лише для діелектриків і напівпровідників, у яких виражений іонний характер зв'язку в молекулах або кристалічній ґратці. Час устанавлення цього механізму є значно більшим, ніж електронної поляризації, тому що маса іонів велика порівняно з масою електронів, а час устанавлення іонної поляризації ($\sim 10^{-13}$ с) набагато менший, ніж характерні часи релаксації для теплової та об'ємно-зарядової поляризації діелектриків.

9. Пружна дипольна поляризація виникає лише у тому разі, коли в зовнішньому електричному полі змінюється напрямок жорстко (спонтанно) орієнтованих диполів – саме тоді й виникає пружна сила, що прагне повернути попередню орієнтацію диполів. Для функціонування цього механізму поляризації необхідно, щоб орієнтовані у структурі диполі були більш або менш пов'язаними. Очевидно, що пружна дипольна поляризація може відбуватися здебільшого у твердих діелектриках – полярних кристалах, але також у рідинних кристалах. Інерційність такої поляризації низька і порівнянна з іонною поляризацією.

10. Оптична (пружна електронна) поляризація має велике значення для оптоелектроніки, оскільки тільки цей, фактично безінерційний, механізм поляризації визначає коефіцієнти заломлення n , відбиття R та поглинання світла α діелектриками і напівпровідниками. Час устанавлення інших двох механізмів пружної поляризації (іонного та дипольного) теж малий, що уможлиблює швидке керування оптичними властивостями діелектрика за допомогою електричного поля (змінюючи n , R та α).

11. Численні оптичні явища в діелектриках і напівпровідниках можуть зумовлюватися анізотропією властивостей діелектрика, впливом зовнішніх полів, самовпливом світлової хвилі, появою інверсної залежності в лазерних середовищах, особливостями кристалічного стану. Крім того, в активних діелектриках, як і у звичайних, відбуваються відбиття й заломлення світла, зумовлені оптичною густиною середовища. Як в анізотропних, так і в ізотропних середовищах відбувається розсіювання і поглинання (абсорбція) світла, а в разі зміни частоти світлової хвилі – дисперсія (зміна коефіцієнтів заломлення, відбиття й поглинання світла).

12. Змінюючи відстані між атомами і молекулами, а також їх взаємодію, зовнішні поля можуть керувати оптичними властивостями діелектриків і напівпровідників. Якщо керувальне поле електричне, то ефект називають *електрооптичним*; у разі впливу на діелектрик механічних напружень, що спричиняють деформації, виникають *пружнооптичні* ефекти, а внаслідок зміни магнітного поля або температури – відповідно *магніто-* і *термооптичні* явища.

13. Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації зумовлені передусім структурними дефектами діелектриків і призводять до дисперсії ϵ та діелектричних втрат на низьких частотах і радіочастотах. Тепловий рух частинок у діелектрику може дуже сильно впливати на процеси поляризації, якщо диполі, іони або електрони *слабозв'язані у структурі* діелектрика. Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові перескоки*, переміщуючись на відстань атомних розмірів.

14. Дипольна теплова поляризація можлива у полярних газах, рідинах і кристалах. Коли зовнішнього електричного поля немає ($E = 0$), то диполі орієнтовані хаотично й електричний момент одиниці об'єму дорівнює нулю. Якщо ж $E > 0$, то у процесі теплового хаотичного руху *частина диполів* орієнтується по полю, внаслідок чого й виникає новий рівноважний стан – поляризований. Ця рівновага є термодинамічною, тобто за рахунок теплових рухів (коливань, обертань) диполі набувають сприятливої до поля орієнтації, але теплові коливання перешкоджають орієнтації всіх диполів у електричному полі, так що лише деяка частина диполів стає орієнтованою. Чим вища напруженість електричного поля, тим більша частина диполів у одиниці об'єму орієнтована і тим вища дипольна теплова поляризованість $\alpha_{\text{дт}}$. Електричний момент у розрахунку на одну молекулу пропорційний напруженості електричного поля, яке діє на диполь. Час установлення поляризації великий ($\tau = 10^{-3} \dots 10^{-9}$ с) та значно залежить від температури.

15. Іонна поляризація, зумовлена тепловими коливаннями кристалічної ґратки, становить перескоки слабозв'язаних (зазвичай домішкових) іонів у деякому локальному просторі кристалічної ґратки, тому характерна здебільшого для твердих діелектриків з вираженою дефектністю структури. Іони, що містяться в міжвузлях, а також іонні вакансії (пустоти у регулярній структурі) можуть змінювати місце перебування під впливом флуктуацій теплових коливань. Під час цих переміщень, зазвичай обмежених структурними дефектами (наприклад, дислокаціями), іони долають потенціальні бар'єри і на деякий час затримуються у нових положеннях, що індукує електричні диполі. Якщо немає зовнішнього електричного поля, то локально обмежене переміщення заряджених частинок є невпорядкованим, випадковим і не приводить до макроскопічної поляризації. Однак зовнішнє електричне поле вносить зміни у розподіл іонів по дефектним місцям кристалічної ґратки, внаслідок чого виникає індукована електричним полем теплова іонна поляризація.

16. Іонний механізм поляризації характерний тільки для твердих діелектриків. Захоплені вакансіями електрони (дірки) можуть призвести до

теплової поляризації лише у тому разі, коли основний стан цих електронів є виродженим, причому комбінації вироджених хвильових функцій можуть створити дипольні моменти. Якщо немає електричного поля, то під впливом теплових флуктуацій електрон чи дірка послідовно переходить з одного ймовірного місця в інше, але ці хаотичні переміщення зарядів не приводять до поляризації. Прикладання цього поля стимулює «уніполяриність» електронних переходів і приводить до появи індукованого зовнішнім полем електричного моменту одиничного об'єму діелектрика, тобто підвищує поляризованість. Час релаксації для такого механізму поляризації зазвичай досить великий: $10^{-2} \dots 10^{-6}$ с.

17. Не всі можливі види поляризації однаково часто виникають у реальних діелектриках і відіграють однакову роль. Більше того, варто розглядати різні механізми поляризації у взаємозв'язку один з одним, оскільки лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням.

18. Електричне поле, що діє на певну частинку, відрізняється від макроскопічного поля через поляризацію осередку цієї частинки. У наближенні Лорентца отримано формулу, що дозволяє обчислити діелектричну проникність за мікроскопічними параметрами діелектрика: $(\epsilon + 2)/(\epsilon - 1) = (3\epsilon_0)^{-1} \sum n_k \alpha_k$, де α_k – поляризованість; n_k – об'ємна концентрація частинок з певною поляризацією.

19. Міграційна поляризація є додатковим механізмом поляризації, що виникає у твердих тілах неоднорідної структури, якщо наявні макроскопічні неоднорідності й домішки, зникає за найбільш низьких частот і супроводжується значним розсіюванням електричної енергії (втратами). Причинами виникнення такої поляризації є наявність шарів з різною провідністю або напівпровідні вкраплення в технічних діелектриках.

Контрольні запитання

1. Діелектричну проникність установлюють як з експерименту Кулона, так і з експерименту Фарадея. Покажіть сумісність цих уявлень.
2. Чому виникає діелектрична нелінійність?

3. Тензорами якого рангу описують явище поляризації?
4. Які принципи покладено в основу класифікації механізмів поляризації?
5. Скільки елементарних моделей поляризації розглянуто у цьому розділі?
6. Як зміниться поляризованість електронної пружної поляризації у сильному полі? Обчисліть перший коефіцієнт нелінійності α_e .
7. Як зміниться поляризованість іонної пружної поляризації у сильному полі? Обчисліть перший коефіцієнт нелінійності α_i .
8. Як зміниться поляризованість дипольної теплової поляризації у сильному полі? Обчисліть перший коефіцієнт нелінійності α_{dt} .
9. Як зміниться поляризованість іонної теплової поляризації у сильному полі? Обчисліть перший коефіцієнт нелінійності α_{it} .
10. Назвіть і поясніть оптичні ефекти в анізотропному діелектрику.
11. Які оптичні ефекти залежать від інтенсивності світла?
12. В яких діелектриках виникає дипольна поляризація?
13. В яких діелектриках виникає електронна тепла поляризація?
14. Яка модель відповідає іонній тепловій поляризації?
15. Якими є обмеження для застосування рівняння Клаузіуса–Мосотті–Лорентца?
16. На які технічні параметри діелектричних пристроїв впливає міграційна поляризація?

4. ДИНАМІКА ВСТАНОВЛЕННЯ РІЗНИХ МЕХАНІЗМІВ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою різних механізмів. Якщо ці частинки зв'язані у структурі порівняно жорстко і *пружно*, то зовнішнє електричне поле призводить до дуже швидкого зміщення з рівноважного стану – деформаційної (пружної) поляризації. Навпаки, коли поляризація виникає з участю теплового руху частинок (електронів, іонів чи диполів), то її встановлення є більш повільним процесом і характеризується іншою динамікою.

Для аналізу діелектричного внеску різних механізмів поляризації доцільно розрізняти швидкі й порівняно повільні поляризаційні процеси, а також електропровідність. Припустимо, що до діелектрика у деякий момент часу t_0 прикладено електричне поле E_0 , яке потім залишається незмінним, відповідно до цього у діелектрику виникає електричний струм j , залежність якого від часу показано на рис. 4.1. У загальному випадку на осцилограмі можна виокремити три характерні ділянки.

У момент прикладення напруги E відбувається різкий і неловимо швидкий стрибок електричного струму, зумовлений установами «швидких» видів поляризації (деформаційної) та зарядженням «геометричної ємності». Цей пік струму, що триває дуже малий проміжок часу, відповідає ділянці 1 на кривій $j(t)$. Потім у діелектриках із *тепловою поляризацією*

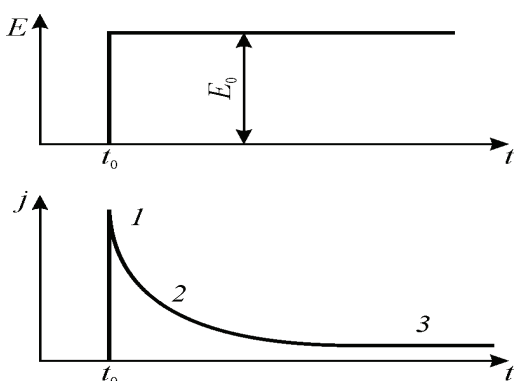


Рис. 4.1. Залежність густини струму, що проходить крізь діелектрик, від часу

струм плавно спадає з часом (ділянка 2), тобто встановлюються «повільніші» види поляризації. «Швидкі» процеси поляризації є різними видами пружної поляризації, а «повільні» – релаксаційної поляризації.

Через певний час струм, що проходить крізь діелектрик, знижується до незмінного значення, яке називають струмом насичення. Відповідна ділянка (3) характеризує

електропровідність, що у діелектриках зазвичай дуже мала, але завжди має скінченне значення. Залежність $j(t)$, яка описує спадання густини струму в разі миттєвого прикладення до діелектрика постійної напруги, можна використовувати для розрахунку частотної залежності діелектричного внеску і втрат за *змінної напруги*.

Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється порівняно повільно. Час релаксації τ залежить від температури й за нормальних умов (за температури 300 К) зазвичай становить $10^{-3} \dots 10^{-9}$ с. У техніці діелектрики використовують переважно у діапазоні частот $50 \dots 10^{10}$ Гц, оскільки вважають, що саме такий діапазон має власна частота збуджених тепловим рухом молекулярних *релаксаційних* процесів.

Отже, небажані для технічного застосування діелектриків частотні й температурні нестабільності ε , а також діелектричні втрати переважно спричиняє саме теплова поляризація. Об'ємно-зарядова поляризація, як ще більш повільний механізм, призводить до нестабільності ε і втрат на низьких та інфранизьких частотах, а пружна поляризація у вказаному частотному діапазоні встановлюється майже миттєво і на залежність $\varepsilon'(\omega, T)$ та значення $\varepsilon''(\omega, T)$ на частотах $50 \dots 10^{10}$ Гц майже не впливає.

4.1. Динамічні властивості релаксаційної поляризації

Теплові перескоки структурних полярних одиниць кристала (релаксаційна поляризація) спричиняють поляризацію різних полярних дефектів – слабозв'язаних електронів ($\alpha_{ет}$) та іонів ($\alpha_{іт}$) – або термічно стимульовану орієнтацію диполів у діелектрику ($\alpha_{дт}$). В усіх зазначених випадках дисперсія $\varepsilon(\omega)$ має *релаксаційний характер*; тобто ε поступово зменшується з підвищенням частоти, що добре описує релаксаційна модель Дебая.

«Повільні» процеси релаксаційної поляризації відповідають ділянці 2 на рис. 4.1, тому розглянемо саме ділянку 2 у загальній залежності $j(t)$, нехтуючи провідністю 3 і «швидкими» поляризаційними процесами 1. Якщо до діелектрика у момент часу t_0 прикласти постійне електричне поле E_0 , то зміну поляризації з плином часу описуватиме вираз

$$P(t) = n_0 \alpha_T E_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right],$$

де n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у цій поляризації; α_T – поляризованість електронної, іонної або дипольної *теплової поляризації*.

Оскільки поляризованість P дорівнює густині поверхневого заряду, а струм є зміною цього заряду в часі, то

$$j_2 = \frac{d\rho_{\text{п}}}{dt} = \frac{dP}{dt} = \frac{n_0 \alpha_T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E_0. \quad (4.1)$$

Індекс 2 у формулі (4.1) вказує на те, що на залежності $j(t)$ розглядають лише ділянку 2, а інших процесів не враховують. Вираз (4.1) відповідає аналітичному закону змінювання густини струму з часом у результаті встановлення «повільних» процесів поляризації:

$$j(t) = \frac{n_0 \alpha_T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E,$$

де n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у поляризації (диполів, іонів, електронів); α_T – їх поляризованість.

З урахуванням швидких процесів поляризації, діелектричний внесок яких позначають через $\varepsilon(\infty)$, отримують загальну формулу, відому в літературних джерелах як *дисперсійна формула Дебая*:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (4.2)$$

де $\varepsilon(0)$ – статична проникність; $[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]$ – діелектричний внесок від теплової (релаксаційної) поляризації.

Рівняння Дебая можна вивести, передбачаючи, що мікроскопічний дипольний момент розраховують як середню статистичну величину, тому динамічна поведінка системи таких диполів обмежується до динамічного процесу встановлення *макроскопічної* поляризованості.

Нехай у постійному електричному полі E_0 , яке було ввімкнене досить тривалий час, виникла і встановилася постійна поляризованість P_0 . Якщо

поле вимкнути у момент часу $t = t_0$, то поляризованість, зумовлена тепловою поляризацією, зменшуватиметься поступово (рис. 4.2, а), оскільки швидкість зменшення поляризованості після вимкнення електричного поля (тобто похідна dP/dt) пропорційна значенню поляризованості P . Це припущення ґрунтується на відомому з термодинаміки положенні про те, що швидкість наближення системи до рівноваги пропорційна відхиленню від рівноважного стану. Отже, зменшення $P(t)$ описують таким рівнянням:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}P,$$

де $1/\tau$ – коефіцієнт, що залежить від властивостей діелектрика і від температури. Розв’язком цього диференціального рівняння є

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Із цього рівняння з’ясовується зміст параметра τ – це час, протягом якого поляризованість зменшується в e разів порівняно з початковим значенням P_0 . Параметр τ називають часом релаксації, який характеризує швидкість зникнення поляризованості після ввімкнення електричного поля (а також і швидкість устанавлення $P(t)$ після ввімкнення поля).

Якщо до діелектрика прикласти змінне електричне поле $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ (рис. 4.2, б), то зміну поляризованості з часом можна описати неоднорідним диференціальним рівнянням першого порядку

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau}P = gE_0 e^{i\omega t},$$

де P – тепла поляризованість (α_T) електронів, іонів або диполів,

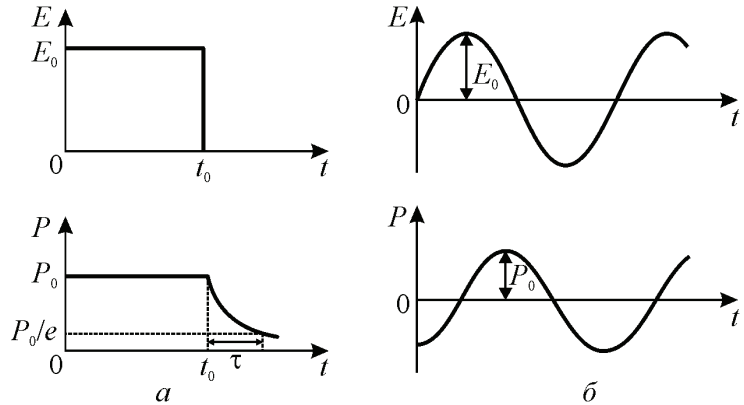


Рис. 4.2. Зміна теплової поляризації з часом:
а – у разі раптового вимкнення електричного поля; б – у разі періодичної зміни поля

$P = (\sum n_t \alpha_t) E$; n_t – їх концентрація, а параметр $g = n_t \alpha_t / \tau$ має розмірність *електропровідності*, він характеризує провідність, зумовлену *струмом зміщення*.

Стационарний розв'язок рівняння (4.2) за умови, що $t \rightarrow \infty$, має такий вигляд:

$$P(t) = \frac{g\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} e^{i\omega t},$$

з якого, враховуючи рівняння $\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_0 E$, можна отримати формулу для частотної залежності діелектричної проникності:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{g\tau}{\varepsilon_0(1 + \omega^2 \tau^2)},$$

до розв'язку якої потрібно додати внесок від більш швидких механізмів пружної поляризації, який разом з одиницею позначають через $\varepsilon(\infty)$, у результаті чого отримаємо рівняння Дебая (4.2), що описує частотну дисперсію внеску теплової (релаксаційної) поляризації.

Діелектрична проникність є комплексною величиною, яка охоплює, крім звичайної діелектричної проникності ε' , поляризаційний внесок у поглинання ε'' . Розділяючи дійсну та уявну частини діелектричної проникності у рівнянні (4.2), отримаємо:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (4.3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (4.4)$$

Рівняння (4.3), (4.4) та рис. 4.3 описують частотну залежність обох параметрів: на низькій частоті $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а на високій $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$, причому на частоті $\omega = 1/\tau$ діелектричний внесок теплової поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ знижується рівно вдвічі (рис. 4.3, а).

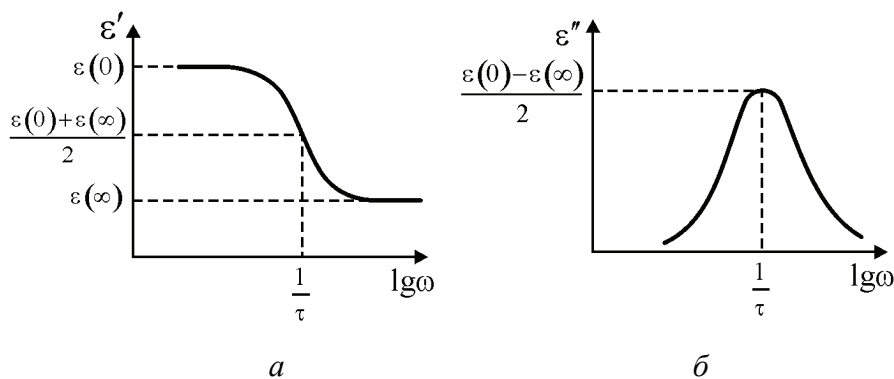


Рис. 4.3. Дисперсія діелектричної проникності в діелектриках із тепловими (релаксаційними) механізмами поляризації

Із формули (4.4) випливає, що діелектричні втрати $\varepsilon'' \rightarrow 0$ як на досить низьких частотах (за яких встигає встановитися теплова поляризація), так і на високих частотах (коли цей механізм поляризації запізнюється). При цьому $\varepsilon''(\omega)$ має *максимум* на частоті $\omega = 1/\tau$, тобто саме тоді, коли діелектричний внесок зменшується з підвищенням частоти у два рази (рис. 4.3, б).

4.2. Динамічні властивості електронної поляризації

Динамічну поведінку пружних зміщень електронів, іонів або диполів описує *модель гармонічного осцилятора* (рис. 4.4, а), за якою частинка масою m і зарядом q пружно зв'язана з *нерухомою основою* (для легкого валентного електрона роль основи відіграє ядро разом із глибинними електронами).

У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань $+x$ або $-x$, зумовленого пружністю «пружини», виникає обертальна *сила*, пропорційна зміщенню x й напрямлена у протилежний бік: $f = -cx$, де c – коефіцієнт пружності зв'язку (наприклад, пружний зв'язок електрона в атомі або катіона з аніоном у ґратці). У разі пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції $m(d^2x/dt^2)$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx. \quad (4.5)$$

Енергія відповідного осцилятора $U = \int cx dx = cx^2/2$; цей вираз описує параболічну потенціальну яму (див. рис. 3.4, а).

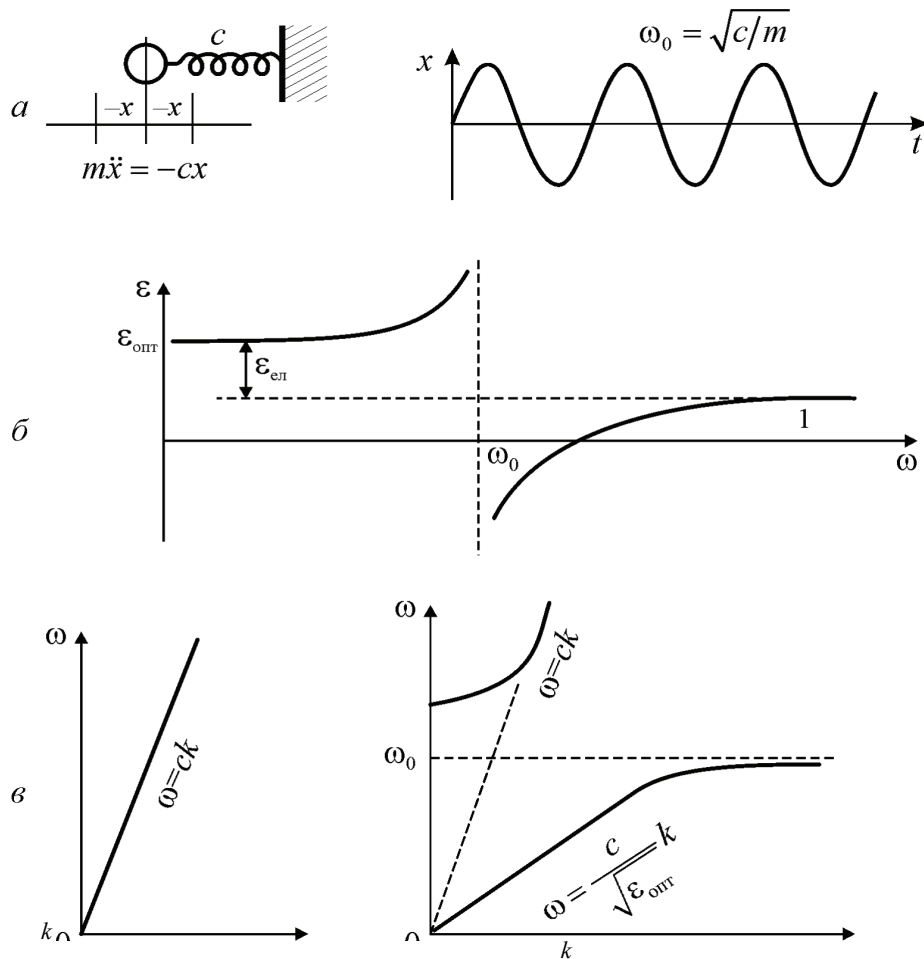


Рис. 4.4. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі:
 а – найпростіший осцилятор; б – резонансна дисперсія ϵ системи осциляторів;
 в – дисперсія електромагнітних хвиль у вакуумі й діелектрику

Розв'язком рівняння (4.5) є пружні коливання осцилятора: $x = x_0 \cos \omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin \omega_0 t$), загальний розв'язок доцільно подати у вигляді $x = x_0 e^{i\omega_0 t}$, де x_0 – амплітуда; ω_0 – власна частота коливань осцилятора, $\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати змусені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля $E = E_0 e^{i\omega t}$, розв'язавши рівняння

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + cx = q_0 F e^{i\omega t}, \quad (4.6)$$

у правій частині якого – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною N осциляторів.

У такому середовищі поле F відрізняється від прикладеного поля E : $F = E + P/(3\varepsilon_0)$, де P – поляризованість.

Не розглядаючи перехідних процесів, можна знайти частковий розв’язок рівняння (4.6) для змушених коливань N осциляторів у одиничному об’ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння $P(t) = P_0 e^{i\omega t}$:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{cx}{m} = \frac{q}{m} \left(E_0 + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right) e^{i\omega t},$$

де $P = Nqx$;

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \left(\frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m} \right) P = \frac{Nq^2}{m} E_0 e^{i\omega t}; \quad P(t) = \frac{Nq^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

де $\omega_0^2 = \frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m}$.

Оскільки $\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$, можна знайти діелектричну проникність, яка за-

лежить від частоти і характеризує пружну поляризацію:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (\omega/\omega_0)^2}; \quad \Delta\varepsilon = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_0^2}. \quad (4.7)$$

Формула (4.7) відповідає частотному ходу діелектричної проникності за *резонансної дисперсії*. За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{опт}}$ (рис. 4.4, б), який з наближенням до резонансної частоти ω_0 різко зростає. Вище від цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії стає від’ємним, а якщо $\omega \gg \omega_0$, досягає нуля.

Експериментальні залежності $\varepsilon(\omega)$ у діапазоні резонансної дисперсії більш плавні, ніж розраховані за формулою (4.7), в якій не враховано згасання осцилятора, яке завжди відбувається під час експерименту. Якщо осцилятор за формулою (4.5) описує *електронну пружну поляризацію*, що

зумовлює діелектричну проникність за оптичної частоти й більш низьких частот, то з формули (4.7) випливає, що $\epsilon_{\text{опт}} = 1 + \epsilon_{\text{ел}}$, і відповідно до $\epsilon_{\text{опт}}$ швидкість світла у кристалі сповільнюється: $v_{\text{св}} = c/\sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$, де c – швидкість світла у вакуумі.

Залежність частот фотонів від модуля хвильового вектора $|k| = 2\pi/\lambda$ для вакууму та кристалів порівняно на рис. 4.4, в. У вакуумі дисперсії світла немає: $\omega = ck$. У діелектрику на частотах $\omega < \omega_0$ виконується співвідношення $\omega = ck/\sqrt{\epsilon_{\text{опт}}}$, а в околі $\omega \sim \omega_0$ відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки $\epsilon_{\text{опт}}$ збільшується з підвищенням частоти, а потім (у діапазоні ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівських хвиль і гамма-променів) електромагнітні хвилі поширюються у кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла, оскільки ніякі механізми поляризації на таких високих частотах установлюватися вже не встигають.

4.3. Поляризація іонних кристалів

Іонні кристали – це великий і важливий клас діелектриків, основним механізмом поляризації яких, окрім зміщення електронних оболонок іонів, є електрично індуковані пружні зміщення іонів – заряджених частинок, пов'язаних у кристалічній ґратці.

Якщо припустити, що осцилятор характеризує *пружну іонну поляризацію* (більш низькочастотну порівняно з електронною), то в рівнянні (4.7) $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{ІЧ}}$, оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у ІЧ-діапазоні частот, крім того, значення $\epsilon(\omega)$ містить внесок від ще більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{опт}} + \frac{Nq^2/(\epsilon_0 m \omega_{\text{ТО}}^2)}{1 - (\omega/\omega_{\text{ТО}})^2}. \quad (4.8)$$

Частота осцилятора $\omega_{\text{ТО}}$ у формулі (4.8) відповідає одній із власних частот іонної кристалічної ґратки.

Іонний (ІЧ) механізм пружної поляризації визначає передусім діелектричну проникність іонних кристалів, тому його варто розглянути докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора ω_{TO} . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ($\omega < \omega_{TO}$) перебуває статична діелектрична проникність:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}},$$

а вище від частоти ω_{TO} іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності у діапазоні $10^{12} \dots 10^{14}$ Гц), тому залишається лише оптична (електронна) поляризація.

Пружну поляризацію в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описує динамічна модель кристалічної ґратки. Розглянемо прості моделі одновимірного кристала, зокрема лінійний *ланцюжок атомів*, що перебуває у рівновазі під дією притягальної і відштовхувальної сил (рис. 4.4, а). Потенціальний рельєф кожного атома характеризується параболічною потенціальною ямою, а коливання атомів – моделлю гармонічного осцилятора.

Припустімо, маси атомів або молекул в одновимірному ланцюжку однакові й не заряджені (це може бути гомеополярний або молекулярний кристал). Для простоти вважатимемо, що пружні зміщення можливі тільки *вздовж* ланцюжка, і враховуватимемо взаємодії між *найближчими сусідніми атомами*.

На відміну від розглянутого осцилятора з «нерухомою опорою» (див. рис. 4.3, а), за цією моделлю (рис. 4.4, а) зміщення кожного з атомів зміщуватиме сусідні атоми, і по всьому одновимірному ланцюжку поширюватиметься хвиля пружних зміщень (рис. 4.4, б). Цей просторово-періодичний процес можна описати рівнянням

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)], \quad (4.9)$$

де ω – колова частота коливань, яка характеризує *періодичність хвилі в часі*, $\omega = 2\pi/T_i$; k – модуль хвильового вектора, що характеризує *просторову періодичність хвилі*, $k = 2\pi/\lambda$.

Фазову швидкість хвильового процесу $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$ розраховують за співвідношенням $v_\phi = \lambda/T = \omega/k$, а групову швидкість, що характеризує поширення енергії хвилі, відповідно $v_{gr} = d\omega/dk$. Із цією швидкістю поширюється енергія або сигнали.

Відмітною ознакою пружних хвиль у дискретному ланцюжку пружно зв'язаних атомів є те, що $x = Na$, де N – номер атома в ланцюжку; a – параметр кристалічної ґратки. Отже, у цьому ланцюжку атомів не можуть поширюватися хвилі, якщо їх довжина менша від $2a$. Для розглянутої моделі дисперсійне співвідношення, що виражає зв'язок частоти ω і хвильового числа k (або зв'язок енергії пружних коливань $\hbar\omega$ із квазіімпульсом $\hbar k$), таке:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}. \quad (4.10)$$

Залежність $\omega(k)$ в інтервалі хвильових векторів $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$ показано на рис. 4.4, в. Додатному значенню k відповідають хвилі, що поширюються в додатному напрямку осі x (рис. 4.4, б), а від'ємному – у від'ємному напрямку. Обмеження у просторі хвильового вектора інтервалом $(-\pi/a \dots +\pi/a)$ зумовлено дискретністю коливальної системи (у ній не може бути хвиль завдовжки $\lambda < 2a$). Цей інтервал значень хвильового вектора є зоною Бріллюена.

Якщо зміщення атомів перпендикулярні до напрямку поширення хвилі, тобто $x \perp k$ (рис. 4.5, з), то хвилі називають *поперечними* (на рис. 4.5, б розглянуто *поздовжні* хвилі), які характеризуються таким самим законом дисперсії, що й поздовжні, але їх частота нижча. Максимальні частоти поздовжньої та поперечної хвиль розміщені на межі зони Бріллюена: $\omega_L = 2\sqrt{\frac{c_L}{m}}$; $\omega_T = 2\sqrt{\frac{c_T}{m}}$, де c_L й c_T – пружність розтягування й згинання відповідно. Ці частоти для більшості кристалів наближені до $10^{12} \dots 10^{13}$ Гц (граничну частоту пружних коливань атомів у кристалі називають *дебаївською*).

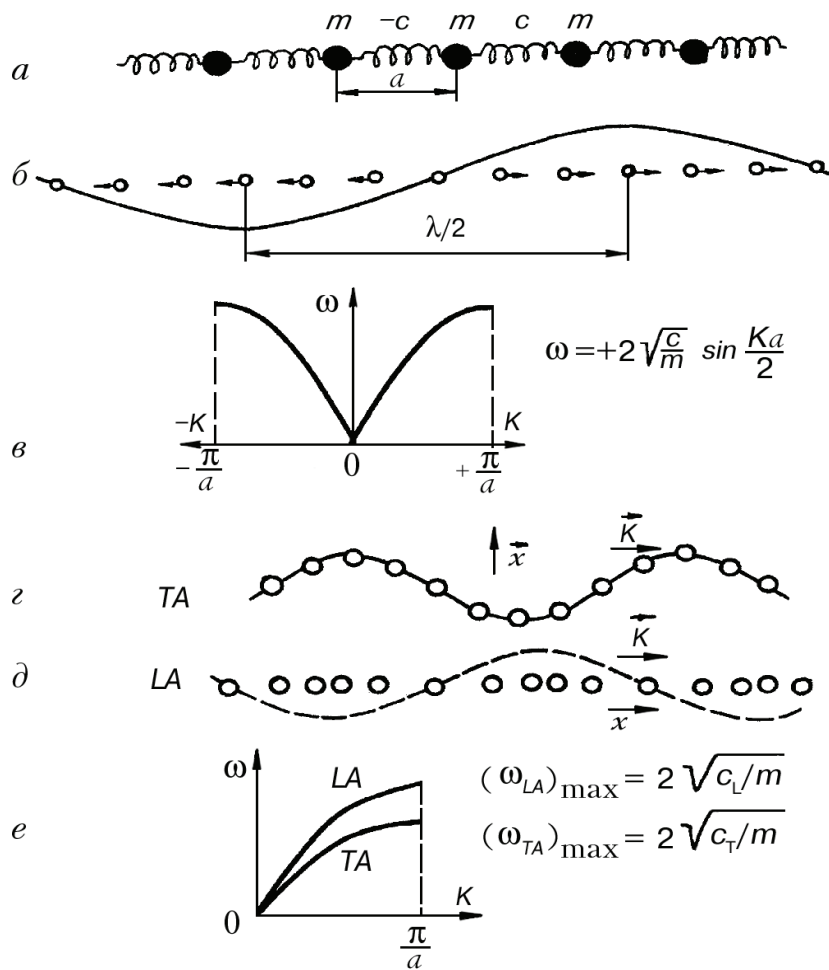


Рис. 4.5. Пружні хвилі в одновимірному атомному кристалі:

а – ланцюжок пружно зв'язаних атомів; *б* – поздовжня пружна хвиля в ланцюжку;
в – закон дисперсії хвилі в першій зоні Бріллюена; *г* – поперечна акустична хвиля
 в одновимірній моделі; *д* – поздовжня акустична хвиля в одновимірній моделі;
е – закон дисперсії («гілки») акустичних хвиль

У разі малих хвильових векторів, коли $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) (у наближенні довгих хвиль, тобто поблизу центра зони Бріллюена), значення $\sin(ka/2) \rightarrow ka/2$, тобто і фазова швидкість хвилі майже дорівнює її груповій швидкості, отже, дисперсії немає:

$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{c}{m}} = \frac{d\omega}{dk} = v_{\text{гр}}.$$

За великих значень хвильових векторів k (тобто у наближенні коротких хвиль, поблизу межі зони Бріллюена) ці швидкості істотно відрізняються (відбувається дисперсія), причому на межі зони $v_{\text{гр}} \rightarrow 0$.

Для фізики й техніки кристалічних діелектриків варто наголосити, що пружні зміщення атомів визначають особливості поширення у кристалах *звукових* хвиль, оскільки $v_{\text{тр}}$ дорівнює швидкості звуку (або ультразвуку), тому коливальні моди (типи коливань), які характеризує закон дисперсії (4.10), називають *акустичними*. На рис. 4.5, *г* і *е* позначено: *LA* – поздовжня акустична хвиля; *TA* – поперечна акустична хвиля.

Квантування пружних хвиль ґрунтується на уявленнях про квазічастинки – поздовжні й поперечні фонони. **Фононами** (за аналогією з *фотонами*, квантами електромагнітних хвиль) називають хвильові пакети коливань кристалічної гратки. Криві на рис. 4.5, *е* характеризують *гілки* фононних мод *LA* й *TA* на ділянці першої зони Бріллюена і показують співвідношення між частотою ω і довжиною хвилі $\lambda = 2\pi/k$ пружних хвиль у кристалах. *Монохроматичні* акустичні хвилі можуть збуджуватися у кристалах за допомогою п'єзоелектричних вібраторів, але зазвичай у кристалах наявні *хаотичні* акустичні хвилі (із широким розподілом за частотами й хвильовими векторами), які й становлять *теплові коливання* кристалічної гратки.

Акустичні коливання атомної гратки «електрично неактивні», тому що в них пружно зміщується електрично нейтральний (незаряджений) центр мас елементарної комірки кристала. Відповідно до цього за акустичних коливань не виникає електричної поляризації (якщо кристал не полярний).

Електрично активними є не акустичні, а **оптичні фонони**. У простому атомному кристалі – з елементарною коміркою, що складається тільки з одного атома – оптичних фононів немає, а є лише акустичні (поздовжні й поперечні) фонони. Однак у кристалах зі складнішою елементарною коміркою (починаючи з двох атомів або іонів) можливі пружні зміщення частинок усередині самої елементарної комірки. Внаслідок великих пружних сил частота таких «зустрічних» зміщень перебуває в оптичному діапазоні (точніше в ІЧ-частині оптичного діапазону). Узгоджені із сусідніми елементарними комірками, ці «внутрішні» коливання і становлять оптичні фонони.

Модель одновимірного **іонного кристала** – ланцюжок з переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 4.6, *а*, на якому виокремлено елемен-

тарну комірку з параметром ґратки a . У цій моделі, як і в розглянутій на рис. 4.5, можливі акустичні коливання LA і TA , в яких елементарна комірка *катіон–аніон* бере участь як ціле, тобто сусідні катіон й аніон зміщуються майже «у фазі», узгоджено, що не приводить до зміни електричних полів. Закон дисперсії акустичних фоновів у іонному кристалі подібний до закону дисперсії LA - і TA -мод у гомеоплярному кристалі (рис. 4.5, e).

Як показано на рис. 4.6, окрім акустичних, у двохіонному кристалі відбуваються такі коливання, за яких фаза зміщення сусідніх іонів відрізняється майже на $\pi/2$, тобто вони зміщуються назустріч один одному. Взаємні зміщення катіона й аніона можуть бути як поздовжніми, так і поперечними. За таких пружних коливань, названих *оптичними*, пружна сила визначається зміщенням найближчих сусідніх іонів і майже не залежить від довжини хвилі, тому частота іонних коливань за різних довжин хвиль лежить в оптичному (ІЧ) діапазоні.

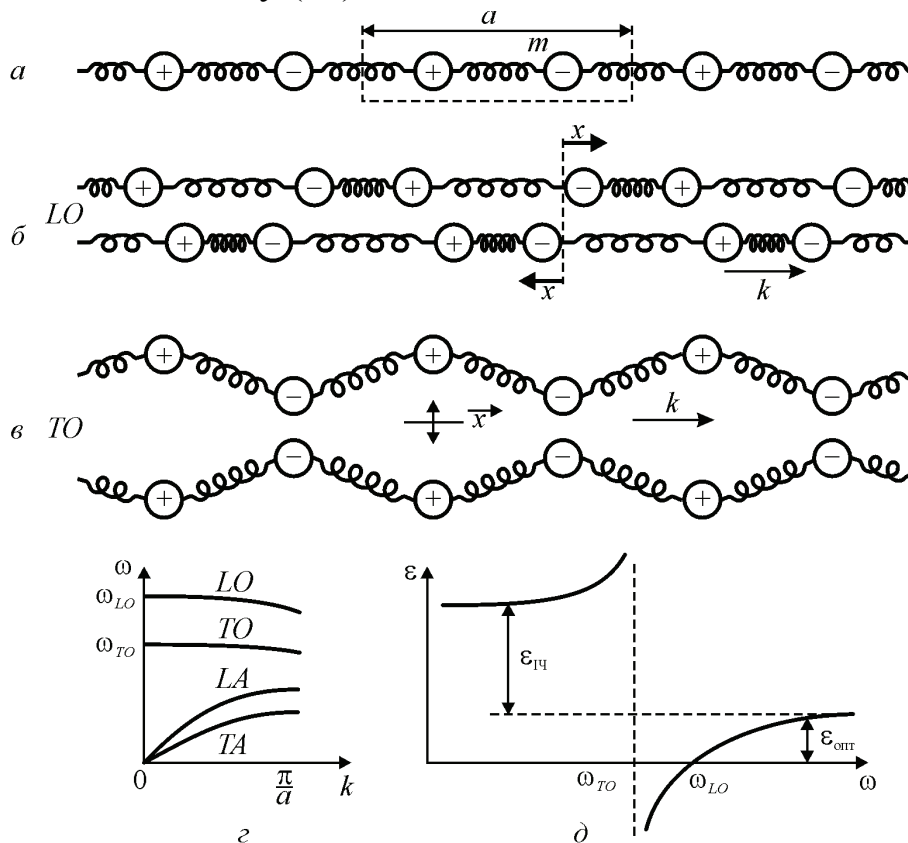


Рис. 4.6. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі:

a – ланцюжок пружно зв’язаних іонів; b – поздовжня оптична хвиля в ланцюжку; c – поперечна оптична хвиля в ланцюжку; z – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; d – частотна дисперсія діелектричної проникності

Відповідні *гілки оптичних* фононних мод LO і TO показано у зоні Бріллюєна (рис. 4.6, z), при цьому закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж у акустичних. Коли хвильовий вектор $k \rightarrow 0$ (за довжини хвилі $\lambda \rightarrow \infty$), частоти гілок LO і TO не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прямують до кінцевих значень ω_{LO} і ω_{TO} . Діелектрична проникність у діапазоні ІЧ-дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що впливає і з моделі осцилятора (формули (4.8)):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{\varepsilon_{\text{ІЧ}}}{1 - (\omega / \omega_{TO})^2}. \quad (4.11)$$

Резонансною частотою ІЧ-осцилятора є частота поперечних оптичних фононів ω_{TO} , а поздовжній частоті відповідає рівність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{LO}) = 0$. Для опису дисперсії діелектричної проникності іонних кристалів у ІЧ-діапазоні та для розуміння фізичних властивостей кристалічних діелектриків важливо з'ясувати, чому частота поздовжніх довгохвильових оптичних фононів вища за частоту поперечних фононів.

На відміну від акустичних, оптичні коливання іонних кристалів «електрично активні», тобто вони можуть збуджуватися прикладеним до кристала електричним полем. Відповідно, самі оптичні коливання у кристалі супроводжуються флуктуаціями електричних полів. Отже, у рівнянні власних коливань осцилятора (4.6), окрім сили інерції $m(d^2x/dt^2)$ і пружної зростаючої сили cx , для оптичних коливань потрібно враховувати електричну силу взаємодії qF , де q – заряд; F – поле Лорентца, яке діє на заряд:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx + qF. \quad (4.12)$$

Мікроскопічне поле F , яке діє на заряджені частинки у поляризованому середовищі, відрізняється від середнього макроскопічного поля E :

$$F = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}.$$

Для *поперечних* оптичних коливань, вектор пружних зміщень яких перпендикулярний до напрямку поширення хвилі $x \perp k$, середнє макроскопічне поле $E = 0$, оскільки сусідні «гребені» хвилі поляризації мають різну полярність (рис. 4.6, в).

Отже, для електричного поля *поперечних* хвиль у рівняння (4.12) треба підставити $F = (1/3\varepsilon_0)P$, виразивши поляризованість P через кількість індукованих диполів у одиниці об'єму N і момент кожного диполя $p = qx$, тобто $P = Nqx$. У результаті цього рівняння осцилятора (2.12) набуде вигляду

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(c - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0} \right) x = 0,$$

звідки власна частота осцилятора, яка відповідає частоті поперечних фонов, ω_{TO} ,

$$\omega_{TO}^2 = \frac{1}{m} \left(c - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0} \right). \quad (4.13)$$

Таким чином, поле Лорентца F зумовлює зниження пружного зв'язку $\omega_0^2 = c/m$ для поперечних оптичних фонов, тобто сприяє «пом'якшенню» коливань – зниженню частоти осцилятора $\omega_{TO} < \omega_0$. Цей випадок асоціюють із поляризацією «короткозамкненого» кристала, коли електрична індукція $D = \varepsilon_0 E + P = P$, оскільки $E = 0$ (рис. 2.19, а).

У разі *поздовжніх* коливань діюче поле Лорентца стає істотно іншим (рис. 4.6, б), оскільки електричне поле E напрямлене назустріч поляризованості P і дорівнює їй з точністю до коефіцієнта «розмірності» ε_0 : $\varepsilon_0 E = -P$. Цьому випадку в макроскопічній теорії відповідає «розімкнений» кристал з індукцією $D = 0$. Оскільки $D = \varepsilon_0 E + P$, то $P = -\varepsilon_0 E$.

З урахуванням поля Лорентца в рівнянні (4.12) для поздовжніх хвиль отримаємо:

$$F = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = -\frac{P}{\varepsilon_0} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = -\frac{2P}{3\varepsilon_0}.$$

Відповідне рівняння осцилятора з урахуванням того, що $P = Nqx$, таке:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(c + \frac{2P}{3\varepsilon_0} \right) x = 0.$$

Власна частота осцилятора, що відповідає поздовжнім коливанням,

$$\omega_{LO}^2 = \frac{1}{m} \left(c - \frac{2Nq^2}{3\varepsilon_0} \right). \quad (4.14)$$

Отже, частота осцилятора, що характеризує поздовжні оптичні коливання в поляризованому середовищі, вища за частоту $\omega_0^2 = c/m$ ізольованого осцилятора. Отримані співвідношення (4.13) і (4.14) пояснюють розміщення фононних гілок LO й TO на рис. 4.6, z і двох характерних частот ω_{TO} та ω_{LO} на дисперсійній залежності $\varepsilon(\omega)$, показаній на рис. 4.6, ∂ . Діелектрична проникність іонних кристалів зумовлена саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань ω_{LO} й ω_{TO} у цих іонних речовинах.

Таким чином, для ІЧ-поляризації іонних кристалів у дисперсійному рівнянні Лорентца

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2}, \quad (4.15)$$

де параметр ω_{TO} характеризує частоту поперечних оптичних фононів у діапазоні довгих хвиль, відповідно діелектричний внесок іонної (ІЧ) поляризації:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2} = \frac{nq^2}{c - (nq^2/3\varepsilon_0)}. \quad (4.16)$$

З рівняння (4.16) видно, що іонна (інфрачервона) поляризація впливає на діелектричні властивості кристалів тим сильніше, чим вищий заряд іонів q і чим менший коефіцієнт пружного зв'язку іонів c . Вираз (4.16) дозволяє виконати кількісний розрахунок ІЧ-внеску в значення діелектричної проникності. Справді, концентрацію іонів n можна знайти за

даними про густину кристала: m – зведена маса коливних іонів; q – заряд іонів; ω_{TO} – частота «залишкових» променів, яку знаходять під час експерименту за багаторазового відбиття ІЧ-хвиль від поверхні кристала. Коефіцієнт пружного зв'язку іонів c можна обчислити за макроскопічними пружними властивостями. У більшості іонних кристалів сумарна діелектрична проникність є невеликою ($\epsilon_{\text{НВЧ}} = \epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{ІЧ}} = 6 \dots 12$), тому серед простих іонних кристалів (лужно-галоїдних, ЛГК) важко вказати речовини, перспективні для застосування у мікроелектроніці НВЧ. Параметри більшості ЛГК і деяких іонних кристалів наведено у табл. 4.1, а $\epsilon_{\text{опт}}$ і $\epsilon_{\text{НВЧ}}$ для деяких оксидів порівняно на рис. 4.7. Чим більша густина кристала, тим вищі його коефіцієнт заломлення $n^2 = \epsilon_{\text{опт}}$ і ґраткова поляризація, що характеризують різницею $\epsilon_{\text{НВЧ}} - \epsilon_{\text{опт}}$.

Таблиця 4.1

**Діелектрична проникність іонних кристалів на НВЧ
порівняно з оптичним діелектричним внеском**

Лужно-галоїдні кристали			Іонні кристали		
Сполука	$\epsilon_{\text{НВЧ}}$	$\epsilon_{\text{опт}}$	Сполука	$\epsilon_{\text{НВЧ}}$	$\epsilon_{\text{опт}}$
LiF	9,3	1,92	SrF ₂	7,7	2,08
NaCl	5,6	2,25	ZnS	8,3	5,07
NaBr	6,0	2,62	CaF ₂	8,4	1,99
KCl	4,7	2,13	MgO	9,8	2,95
KBr	4,8	2,33	CuCl	10	4,57
RbCl	5,0	2,19	CaO	11,8	3,28
RbBr	5,0	2,33	SrO	13,3	3,31
CsCl	7,20	2,60	TlBr	30	5,41
CsBr	6,51	2,78	TlCl	32	5,10
AgCl	12,3	4,01	–	–	–
AgBr	13,1	4,62	–	–	–

Співвідношення (4.16) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність ϵ за ІЧ-поляризації. Вилучивши параметр $\epsilon_{\text{ІЧ}}$, можна отримати

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}. \quad (4.17)$$

Рівняння (4.17) описує частотну залежність діелектричної проникності. З підвищенням частоти значення $\varepsilon(\omega)$ збільшується на всіх ділянках спектра, за винятком самого резонансу (рис. 4.6, д). Отже, резонансна частота дорівнює частоті поперечних оптичних коливань ω_{TO} , а діелектрична проникність на частоті поздовжніх оптичних коливань $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$.

Аналізуючи рівняння (4.17) за такого припущення, можна отримати

$$0 = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega_{LO} / \omega_{TO})^2},$$

звідки після простих перетворень впливає співвідношення

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}, \quad (4.18)$$

або співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера, яке характеризує зв'язок між відносним значенням діелектричного

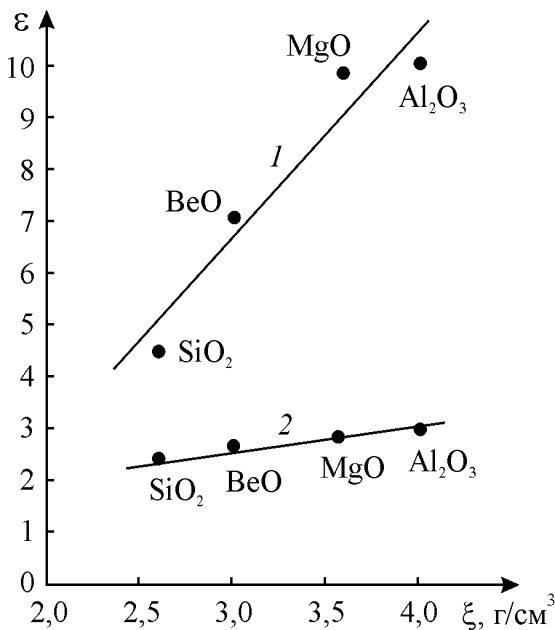


Рис. 4.7. Кореляція між діелектричною проникністю ε деяких оксидів з їх густиною ξ за результатами на НВЧ (1) і в оптичному діапазоні (2)

внеску та частотою поздовжніх і поперечних коливань.

Оскільки завжди $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$, то $\omega_{TO} < \omega_{LO}$. У гомеополярних кристалах, подібних до алмазу, в наближенні довгих хвиль $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$, а отже $\varepsilon(0) \approx \varepsilon(\infty)$, тобто інфрачервоного (іонного) внеску в поляризацію у кристалах алмазу, кремнію, германію й інших речовинах немає.

Електромагнітні хвилі з частотою $\omega < \omega_{TO}$ поширюються у кристалі зі швидкістю у $\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{іч}}}$ меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла: $c = k/\omega$. В іонному кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *вповільнені*, причому поблизу частоти $\omega = \omega_{TO}$ їх упо-

вільнення підсилюється, оскільки значення ε на початку дисперсійної залежності $\varepsilon(\omega)$ збільшується з підвищенням частоти. Між частотами ω_{LO} і ω_{TO} діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу), й у цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах $\omega > \omega_{LO}$, але швидкість світла у кристалі більша, оскільки в такому височастотному діапазоні вона зумовлена тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Отримані результати дають змогу встановити характер *температурної залежності* діелектричної проникності іонних кристалів. Унаслідок теплового розширення кристала зменшується його густина. На значенні електронного внеску $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$ це позначається деяким *зниженням* $\varepsilon_{\text{опт}}$ з підвищенням температури (значення $TK\varepsilon$ кристалів з електронним механізмом поляризації від'ємне).

Навпаки, з підвищенням температури слід очікувати *зростання інфрачервоного внеску*: $\varepsilon_{\text{ІЧ}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$. Справді, внаслідок температурного розширення збільшується відстань між іонами і послаблюється їх взаємодія. Отже, коефіцієнт пружного зв'язку c має зменшуватися. Оскільки c стоїть у знаменнику формули (4.13) та (4.17), то, якщо знаменник зменшується, має збільшуватися $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$, яке навіть за невеликого зниження c може виявитися великим. У будь-якому разі температурне зростання $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$ зазвичай переважає температурне зниження $\varepsilon_{\text{опт}}$, у результаті чого для *більшості* іонних кристалів $\varepsilon_{\text{ІЧ}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$, а з підвищенням температури зростає і $TK\varepsilon > 0$.

Співвідношення (4.18) дозволяє з допомогою оптичних, інфрачервоних і діелектричних вимірювань визначити важливі молекулярні константи кристалів – частоти довгохвильових оптичних фононів. Діелектричні вимірювання саме на НВЧ (щоб вилучити інші, більш повільні механізми поляризації) дозволяють отримати $\varepsilon(0)$, а оптичні вимірювання коефіцієнта заломлення n – з високою точністю обчислити $\varepsilon(\infty) = n^2$. З ІЧ-спектрів відбиття досить точно визначають ω_{LO} (за якої відбиття ІЧ-випроміню-

вання дорівнює нулю). Тоді зі співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера можна знайти ω_{TO} .

Отримані дані важливі для практичних застосувань діелектриків у високочастотній електроніці, зокрема для виготовлення таких елементів НВЧ, як основи для мікросмужкових ліній, електричні конденсатори, діелектричні резонатори, як елементи фазообертачів. Для таких технічних застосувань насамперед необхідні низькі втрати електромагнітної енергії та висока температурна стабільність властивостей діелектриків (сталість ε у разі зміни температури).

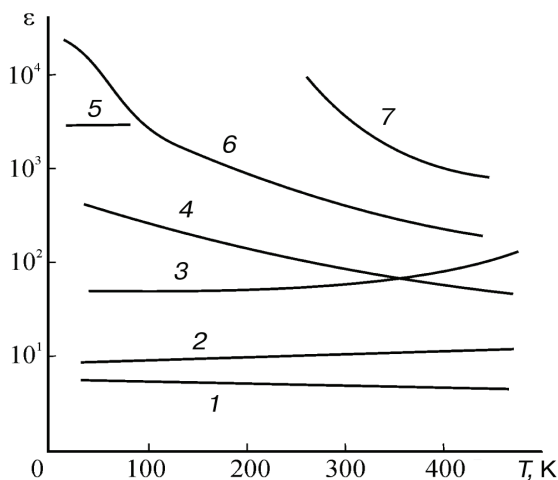


Рис. 4.8. Температурна залежність діелектричної проникності різних діелектриків:

- 1 – для оптичної поляризації;
- 2 – для оптичної й інфрачервоної поляризації; 3 – для монодоменого сегнетоелектрика; 4 – для «жорсткого» параелектрика типу CaTiO_3 ;
- 5 – для кристала типу TTF–TCNQ;
- 6 – для «м'якого» параелектрика типу SrTiO_3 ; 7 – для сегнетоелектрика в параелектричній фазі – наприкладі $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$

У техніці НВЧ використовують деякі напівпровідники та найрізноманітніші діелектрики – кераміку, кристали, ситали, полімери і композити. Порівняння температурної залежності діелектричних внесків різних механізмів поляризації показано на рис. 4.8.

Вимога НВЧ-електроніки – поєднати в одному матеріалі високу діелектричну проникність ε з її термостабільністю ($TK\varepsilon \rightarrow 0$) за обов'язкової умови *малих НВЧ-втрат* – на перший погляд, є суперечливою. Справді, високе значення ε без істотного поглинання діелектриком електричної енергії на частотах 1...100 ГГц у кристалах і полікристалах можна реалізувати лише за рахунок *малоінерційних механізмів* поляризації, які (за невеликим винятком)

не можуть забезпечити високого й такого, що не залежить від температури значення ε .

Малоінерційними механізмами поляризації є тільки *оптична* (електронна) й *інфрачервона* (фононна) поляризація. Інші механізми поляриза-

ції або не роблять істотного внеску в діелектричну проникність у НВЧ-діапазоні ($\epsilon_{\text{НВЧ}}$), або ж призводять до дисперсії ϵ , яка є причиною значних діелектричних втрат.

Оптичну поляризацію спричиняє пружне зміщення орбіт електронів (її називають також електронною поляризацією). Фактично безінерційний, цей механізм поляризації може забезпечити як дуже низькі НВЧ-втрати, так і підвищену термостабільність (рис. 4.8, залежність 1). Однак діелектричний внесок від оптичної поляризації порівняно малий (зазвичай $\epsilon_{\text{опт}} < 6$). Серед матеріалів, які використовують у техніці НВЧ, до діелектриків з винятково оптичною (електронною) поляризацією належать полімери – тефлон ($\epsilon = 2$) і полістирол ($\epsilon = 2,5$). Кристали кремнію, які застосовують як підкладки в мікроелектроніці НВЧ, також характеризуються лише електронною поляризацією ($\epsilon = 11,5$).

Фононний (інфрачервоний) механізм поляризації можливий тільки в іонних кристалах, наприклад у лужно-галоїдних. Іонна поляризація характерна і для різних класів оксидів металів та халькогенідів. Напівпровідники класів $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ – це також «частково іонні» кристали. Іонна поляризація, так само, як і електронна, зумовлює досить низькі НВЧ-діелектричні втрати за сприятливої термостабільності діелектричної проникності (рис. 4.8, залежність 2). Важливо, що електронний внесок $\epsilon_{\text{опт}}$ (з малим і від'ємним $TK\epsilon$) частково компенсується іонним діелектричним внеском $\epsilon_{\text{іч}}$ (з невеликим і додатним $TK\epsilon$), але у звичайних іонних кристалах (і полікристалах) діелектрична проникність недостатньо велика для багатьох технічних застосувань. З експериментальних даних, наведених на рис. 4.8, видно, що значно більшою проникністю характеризуються параелектрики.

4.4. Параелектрики

Діелектричні властивості іонних кристалів було досліджено у підрозд. 4.3 з використанням моделі «жорсткого» (неполяризованого) іона, заряд якого міститься у його центрі. Вважали, що такий іон зміщується в електричному полі як єдине ціле, причому його електронна оболонка не деформується. Ця модель добре описує діелектричні властивості й ІЧ-спектри лужно-галоїдних кристалів, особливо тоді, коли радіуси аніона і катіона близькі за розміром (K, Rb і Cs у сполучі з F, Cl, Br і I).

Проте для солей Na характерна розбіжність у теоретичних розрахунках фононних спектрів і сучасних експериментальних даних, а для солей Li, що має малий іонний радіус, використовуючи теорію «жорсткого» іона, отримують результати, які не збігаються з експериментальними даними. Наприклад, у кристалі LiF $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 10$, а за теоретичними розрахунками за моделлю «жорсткого» іона має бути $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 8$. Ще більша розбіжність виникає під час спроби застосувати динамічну теорію, яка ґрунтується на моделі «жорсткого» іона, для опису властивостей солей талію, зокрема для кристалу TlBr, відповідно до простої теорії $\epsilon = 11$, а за експериментальними даними $\epsilon_{\text{НВЧ}} \approx 30$.

Окрім лужно-галоїдних й інших кристалів порівняно простої структури, таких як сульфід (ZnS), кристали типу флюориту (CaF_2), прості оксиди (типу MgO), до іонних діелектриків подібні кристали, які мають аномально високу діелектричну проникність, зокрема рутил TiO_2 ($\epsilon > 100$), перовскіт CaTiO_3 ($\epsilon = 130$), титанат стронцію SrTiO_3 ($\epsilon = 300$) й інші (переважно зі структурою перовскіту). Крім іонних зв'язків, істотну роль у цих кристалах відіграють *ковалентні зв'язки* атомів. На відміну від простих іонних кристалів, у яких $TK\epsilon > 0$ (рис. 4.8, крива 2), у цих діелектриках $TK\epsilon < 0$ і значно більший за абсолютним значенням (рис. 4.8, криві 4, 6, 7). У деяких із цих кристалів температурна залежність ϵ відповідає закону Кюрі–Вейсса, тобто вони є *параелектриками типу зміщення*.

Сучасна динамічна теорія кристалічних ґраток пояснює властивості кристалів з досить високою ϵ , а також властивості параелектриків на ос-

нові моделі поляризованого («м'якого») іона. У цій теорії основні співвідношення класичної динамічної теорії кристалів в узагальненому вигляді зберігаються (формули (4.17) і (4.18)).

Із загальних принципів молекулярної фізики випливає, що електронні оболонки іонів мають деформуватися, оскільки у кристалах частково перекриваються електронні оболонки сусідніх позитивних і негативних іонів, у результаті чого утворюється сила відштовхування іонів. Коли внаслідок поляризації відстань між іонами змінюється (через збудження зовнішнім електричним полем поперечних оптичних коливань кристала), за рахунок перекриття електронних оболонок іонів відбувається перерозподіл густини електричного заряду, який має впливати на сили відштовхування іонів, тобто змінювати частоту коливань і значення діелектричної проникності.

Розглядаючи модель поляризованого («м'якого») іона, вважають, що під час поляризації ядра (тобто власне ядра атомів і навколишні глибинні електронні оболонки) майже не змінюють своєї позиції. Однак *зовнішні оболонки* як позитивних, так і негативних іонів, маючи відносну свободу, зміщуються відповідно до прикладеного зовнішнього електричного поля. Зрозуміло, що оболонки негативних іонів зміщуються набагато більше, оскільки поляризованість негативних іонів істотно вища, ніж позитивних. Через неоднакове зміщення оболонок змінюється їх перекриття (яке завжди існує і забезпечує необхідну силу відштовхування іонів). За цих умов *електронний заряд перерозподілятиметься* від перекриття оболонок протилежних іонів.

Головна відмінність моделі «м'якого», поляризованого іона від моделі «жорсткого» іона полягає в тому, що під час поперечних оптичних коливань у моделі поляризованого іона *центри ядер не збігаються з центрами оболонок*. З цієї причини сили взаємодії між іонами будуть іншими, ніж у моделі «жорсткого» іона, що істотно позначається на діелектричних властивостях кристалів.

Така «оболонкова модель» майже не змінює теорії оптичної поляризації кристалів, оскільки ця поляризація характеризується зміщеннями між

ядром і електронною оболонкою окремого іона. Проте іонна (інфрачервона) поляризація кристалів, або іонних ґраток, описується декількома механізмами, оскільки зміщення ядер і їх зовнішніх електронних оболонок до певної міри незалежні. З огляду на це для розрахунків поляризованості необхідно зважати на взаємодію ядер між собою, ядра одного іона з оболонкою другого і, нарешті, взаємодію між оболонками. Для побудови динаміки кристалічних ґраток, які складаються з «м'яких» іонів, необхідно враховувати, що елементарні комірки навіть простого лужно-галоїдного кристала складаються вже не з двох (як у моделі «твердого іона»), а з чотирьох частинок – двох ядер і двох оболонок.

З моделі «поляризованого» іона стає очевидним, що більш правильним для пружної поляризації, яка виникає в іонних кристалах і має дисперсію в діапазоні інфрачервоних частот, є термін *«інфрачервона поляризація»* (а не «іонна поляризація»). Справді, механізм цієї поляризації полягає у *зміщеннях не тільки іонних ядер, але й їх зовнішніх електронних оболонок*.

Ефективні маси електронних оболонок надзвичайно малі порівняно з масами іонів, тому в швидкозмінних полях резонансна частота поляризації зумовлена інерцією іонних зміщень (електрони завжди встигають зміститися після зміщень ядер). Незважаючи на те, що виникла поляризованість, спричинена зміщенням електронів, характеристична частота цього механізму поляризації *задана пружними силами і масою іонів*, тому вона набагато менша, ніж оптична частота. Роль електронних зміщень полягає саме у *зниженні частоти* ІЧ-дисперсії, оскільки короткодійні відштовхувальні сили між іонами залежать передусім від взаємодії між оболонками сусідніх іонів, а для «м'яких» оболонок сили відштовхування менші. Якщо структура кристала така, що пружні відштовхувальні сили іонів зменшені, то $\epsilon_{\text{ІЧ}}$ (зумовлена «внеском» ІЧ-поляризації) може бути дуже великою.

Отже, в іонних кристалах електронна поляризація впливає на частоту ІЧ-коливань. Урахування цього впливу дає змогу *знижити частоту поперечних оптичних фононів* $\omega_{\text{ТО}}$. Оскільки частота поздовжніх коливань $\omega_{\text{ЛО}}$ фактично не змінюється, то зі співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера (4.18) випливає, що зниження $\omega_{\text{ТО}}$ зумовлює збільшення $\epsilon_{\text{НВЧ}}$.

Якщо врахувати, що електронна (оптична) поляризація *впливає* на іонну (ІЧ), то замість простого виразу $P = N\alpha F$ (де α – поляризованість; N – концентрація поляризованих частинок; F – діюча електрична сила Лорентца) отримаємо:

$$P = \left[a + \frac{nq^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \right] \left(E + \frac{1}{3\varepsilon_0} P \right),$$

де a – параметр, що враховує вплив оптичної поляризації; $1/(3\varepsilon_0)$ – коефіцієнт Лорентца.

Після перетворень для частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів та діелектричного внеску ІЧ-поляризації можна отримати такі вирази:

$$\begin{aligned} \omega_{TO}^2 &= \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\varepsilon_0 m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3}; \\ \omega_{LO}^2 &= \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\varepsilon_0 m} \frac{\varepsilon(\infty) + 2}{3}; \\ \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) &= \frac{nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2} \frac{(\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9}. \end{aligned} \tag{4.19}$$

Формули (4.19) містять спрощені формули (4.13) і (4.14), у яких не враховано впливу електронної поляризації (якщо покласти $\varepsilon(\infty) + 2 = 3$). Зазначимо, що у формулах (4.19) з'являється також множник $(\varepsilon + 2)/3$, що дорівнює відношенню між локальним полем Лорентца F і полем E .

У формулах (4.19) вираз для ω_{LO} є сумою, тому врахування електронної поляризації майже не змінює частоти ω_{LO} (на відміну від значення ω_{TO}). З рівнянь (4.19) видно, що чим менша частота ω_{TO} , тим більшим має бути ε , яке вимірюється на надвисокій частоті: $\varepsilon_{\text{НВЧ}}$. Треба зауважити, що розрахунки за формулами (4.19) дещо не збігаються з експериментальними даними навіть у разі деяких кубічних лужно-галоїдних кристалів. Як приклад наведемо ці параметри для таких кристалів: для NaCl $\varepsilon(\infty) = 2,25$,

$\omega_{TO} = 3,1 \cdot 10^{13}$ Гц і $\varepsilon(0) = 5,6$ і для TlBr $\varepsilon(\infty) = 5,1$, $\omega_{TO} = 1,1 \cdot 10^{13}$ Гц і $\varepsilon(0) = 30$.

Співвідношення (4.19) дозволяють передбачати різні можливості температурної залежності ε в іонних кристалах. Для більшості іонних кристалів зі значенням $\varepsilon = 4 \dots 8$ температурний коефіцієнт є додатним ($TK\varepsilon > 0$), що відрізняє їх від діелектриків, які характеризуються переважно електронною поляризацією і мають $TK\varepsilon < 0$. Однак у іонних кристалах, де $\varepsilon > 10$, на ІЧ-поляризацію істотно впливає електронна поляризація, тому $TK\varepsilon$ може бути від'ємним. З формули для частоти ω_{TO} (4.19) видно, що з підвищенням температури внаслідок теплового розширення, з одного боку, зменшується член c/m , але з другого боку, зменшується і від'ємник, який залежить від $\varepsilon(\infty)$. Температурна зміна цієї різниці, яка визначає $\varepsilon_{\text{НВЧ}}(T)$, може бути різною – залежно від того, який ефект переважає.

У кристалах зі збільшеною електронною поляризованістю переважає ефект зменшення $\varepsilon(\infty)$ з підвищенням температури – відповідно до збільшення частоти ω_{TO} зі зростанням температури. Навіть незначне підвищення ω_{TO} може привести до помітного зменшення $\varepsilon_{\text{НВЧ}} \sim 1/\omega_{TO}^2$ з підвищенням температури. Отже, для кристалів з підвищеною ε , на відміну від інших іонних кристалів, характерним є саме $TK\varepsilon < 0$.

Відзначимо, що для кристалів NaCl ($\varepsilon_{\text{НВЧ}} = 5,6$) температурний коефіцієнт ε додатний ($TK\varepsilon = + 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), але для кристала TlBr ($\varepsilon_{\text{НВЧ}} = 30$) – від'ємний ($TK\varepsilon = - 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).

Варто наголосити, що цю важливу властивість, тобто зміну значення і знака $TK\varepsilon$ у кристалічних діелектриках залежно від того, яка поляризація переважає (електронна чи іонна), використовують у техніці для розроблення конденсаторної кераміки. Для електроніки необхідні електричні конденсатори з різними значеннями і знаком $TK\varepsilon$, які застосовують для термокомпенсації зміни властивостей інших елементів апаратури. Зазвичай бажано також, щоб $TK\varepsilon \approx 0$, причому в максимально широкому інтервалі температур.

Важливість цієї проблеми зумовлена тим, що відносна кількість керамічних конденсаторів у сучасній апаратурі досягає 80 %. У дослідженнях і розробках конденсаторної кераміки широко використовували для реалізації певних значень ε і $TK\varepsilon$ властивості іонних діелектриків, оскільки у кристалах і полікристалах підвищена електронна поляризованість збільшує ε і знижує $TK\varepsilon$, та, навпаки, якщо переважає іонна поляризація, то зменшується ε і $TK\varepsilon > 0$. За допомогою полікристалічних *твердих розчинів і сумішей оксидів* з різними значеннями та знаком $TK\varepsilon$, застосовуючи для цього методи керамічної технології, можна певною мірою «керувати» властивостями отриманих діелектриків.

Серед діелектриків з високою проникністю особливе місце належить іонним неполярним кристалам зі значенням $\varepsilon = 100$ і вище, зокрема рутилу (TiO_2) і перовскіту (CaTiO_3), для яких характерна достатньо велика електронна поляризованість: $\varepsilon_{\text{опт}} > 5$. Крім того, діелектрична проникність таких кристалів залежить від температури, причому $TK\varepsilon < 0$ (рис. 4.8).

За певних умов для опису температурної залежності ε можна застосувати закон Кюрі–Вейсса:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (4.20)$$

де ε_1 – незалежна від температури частина діелектричної проникності; C – стала Кюрі–Вейсса; θ – характеристична температура Кюрі–Вейсса (рис. 4.9, а).

Наприклад, у перовскіті CaTiO_3 залежність $\varepsilon(T)$ можна описати в широкому інтервалі температур за формулою (4.20), якщо покласти $\varepsilon_1 = 60$; $C = 4 \cdot 10^4$ К; $\theta = -90$ К. Титанат кальцію можна вважати речовиною, близькою до параелектриків. Однак від типових параелектриків типу зміщення, до яких належать, наприклад, SrTiO_3 або KTaO_3 , в яких $\theta > 0$ К, CaTiO_3 відрізняється тим, що має характеристичну температуру θ значно менше 0 К.

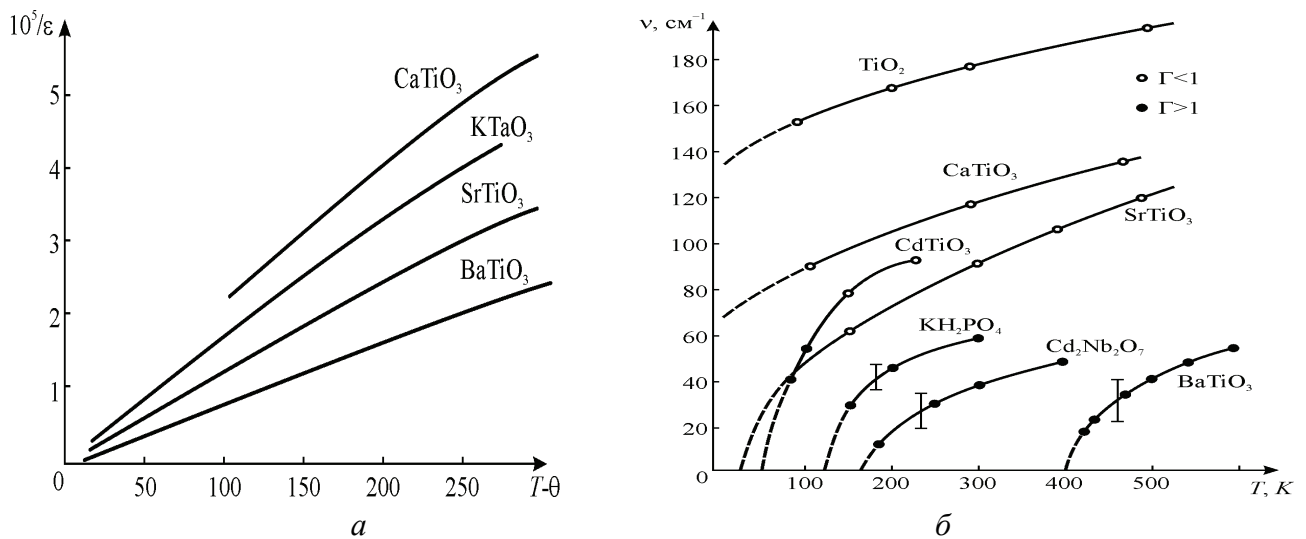


Рис. 4.9. Температурні характеристики параелектриків:
 а – діелектрична проникність CaTiO_3 , KTaO_3 , SrTiO_3 і BaTiO_3 ;
 б – частота «м'якої» моди параелектриків TiO_2 , CaTiO_3 , SrTiO_3
 і сегнетоелектриків CdTiO_3 , KH_2PO_4 і BaTiO_3 у параелектричній фазі

Модельне уявлення про причини зменшення частоти ω_{TO} через зниження температури й зумовлену цим високу поляризованість деяких кристалів перовскітової структури може бути таким. Як відомо, кожен іон перебуває в рівноважному стані під дією електростатичних (далекодійних) притягальних і короткодійних відштовхувальних сил. Висока поляризованість означає, що прикладення слабкого електричного поля приводить до надзвичайно істотних зміщень іона з рівноважного стану (або до великих деформацій електронної оболонки іона відповідно до моделі «м'якого» іона), це означає також, що квазіпружна сила відштовхування іонів, а отже і характеристична частота коливань, мала.

Логічно припустити, що у структурах типу перовскіт для деяких іонів створюються умови для значної компенсації короткодійних відштовхувальних і далекодійних притягальних сил. Таким чином, ефекти, зумовлені взаємодією електронних оболонок іонів, приводять до дуже великого значення й аномальної температурної залежності ϵ .

До параелектриків належать кристали з особливою температурною залежністю діелектричної проникності, що описується законом Кюри–Вейса: $\epsilon(T) = \epsilon_1 + C/(T - \theta)$.

У більшості таких кристалів за деякої температури, яку називають критичною ($T = T_k$), відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан. Отже, особливості параелектриків тісно пов'язані із сегнетоелектрикою.

Так само, як і сегнетоелектрики, параелектрики можна поділити на два основні класи. Параелектрики із **впорядкованою структурою** є полярними (дипольними) кристалами, в яких зі зниженням температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій відбувається поступове впорядкування дипольних орієнтацій, поки за температури T_k у них не виникає спонтанна поляризація, за якої велика частина диполів уже впорядкована. Такі параелектрики характеризує досить різка залежність $\varepsilon(T)$ поблизу ФП-II – для них стала Кюри–Вейса $C \approx 10^3$ К.

Параелектрики типу **зміщення** є іонними (не дипольними!) кристалами, в яких істотного значення набуває **ковалентний зв'язок** атомів. У них температурна залежність ε більш «полога»: $C \approx 10^5$ К. Фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан відбувається за температури $T_k > \theta$ і має ознаки переходу першого роду. Саме для таких параелектриків стає доцільним застосування динамічної теорії коливань кристалічних ґраток.

Головним у цій теорії є уявлення про фазовий перехід у параелектриках зміщення як про *втрату стійкості кристала для одного з поперечних оптичних коливань*, яка полягає у зменшенні частоти ω_{TO} зі зниженням температури, причому передбачено, що за температури $T \rightarrow \theta$ частота $\omega_{TO} \rightarrow 0$. Для цієї частоти і температури справджується таке співвідношення:

$$\omega_{TO} = A\sqrt{T - \theta}, \quad (4.21)$$

де A – температурний коефіцієнт частоти. Температурну залежність цієї частоти для різних кристалів показано на рис. 4.9, б.

Частоту поперечних оптичних коливань іонних ґраток, що прямує до нуля за температури $T \rightarrow \theta$, називають «**м'якоюю**» **модою** коливань. Якщо використовувати співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера $\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty) = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$, то з формули (4.21) випливає закон Кюри–Вейса: $\varepsilon(T) \approx C/(T - \theta)$.

Для обґрунтування можливості зниження частоти ω_{TO} у кристалах зі структурою перовскіту використовують узагальнену модель поляризованого іона, в якій взаємодія електронних оболонок істотно впливає на силу відштовхування іонів, зумовлюючи стан, коли сила, яка виникає внаслідок поляризації іонів, знижується настільки, що можна припустити $\omega_{TO}(T) \rightarrow 0$ і відповідно $\varepsilon(T) \rightarrow \infty$. Саме в цьому сенсі розуміють «втрату кристалом стійкості» відносно ω_{TO} , коли малий зовнішній вплив (наприклад, електричне поле) приводить до великого відгуку – поляризованості.

Останнє припущення можна ілюструвати на підставі співвідношень (4.19), при цьому параметри c і q , якщо використати «оболонкову модель», залежать від особливостей кристалічної структури: c характеризує короткодійну силу, що повертає зміщені іони, а q – ефективний заряд. Слід зауважити, що частота ω_{LO} не критична до зміни параметрів моделі, оскільки визначається сумою з двох членів у формулі (4.19), а частота ω_{TO} залежить від різниці.

Для лужно-галоїдних кристалів зменшуване в цій різниці приблизно у два рази більше, ніж від'ємник, тоді частота ω_{TO} досить велика (10^{13} Гц) і майже не залежить від температури. Натомість для перовскітних кристалів зменшуване і від'ємник близькі за значенням і їх різниця, що визначає ω_{TO} , мала (менша за 10^{12} Гц). З огляду на це навіть невеликі зміни зовнішніх умов: температури, тиску й електричної напруги, що змінюють значення c , q і $\varepsilon_{\text{опт}} = \varepsilon(\infty)$, великою мірою впливають на ω_{TO} і $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$. Отже, поблизу ФП сегнетоелектрик–параелектрик не тільки температура, але й електричне поле і тиск істотно змінюють діелектричні властивості кристала.

Розглянемо температурну залежність $\varepsilon(0)$ у слабких електричних полях і за постійного тиску. Закон Кюри–Вейса $\varepsilon(T) \approx C/(T - \theta)$ можна отримати, якщо в рівнянні (4.19) покласти вираз

$$\frac{m\omega_{TO}^2}{c} = 1 - \frac{nq^2 (\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9c\varepsilon_0} = \gamma(T - \theta),$$

підставляючи який у вираз для діелектричної проникності, отримаємо

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{nq^2 (\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9c\gamma\varepsilon_0} \frac{1}{T - \theta}; \quad A = \sqrt{\frac{c\gamma}{m}}.$$

Сталу Кюрі–Вейса виражають через параметри моделі:

$$C = \frac{nq^2 (\varepsilon(\infty) + 2)^2}{9c\gamma\varepsilon_0}.$$

Залежність частоти «м'якої» моди титанату стронцію й інших параелектриків від температури показано на рис. 4.9, б. Під час експериментів з розсіювання нейтронів, а також з ІЧ-спектрів було отримано переконливі експериментальні дані, що підтверджують співвідношення (4.19) і динамічну теорію параелектриків.

4.5. Термостабільні діелектрики з високою проникністю

Полікристалічні й монокристалічні параелектрики і сегнетоелектрики надають великий вибір матеріалів для техніки щодо поєднання великих ε і малих діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ на високих частотах (табл. 4.2). Однак серед них немає матеріалів із задовільною *термостабільністю* властивостей, оскільки температурний коефіцієнт діелектричної проникності значно перевищує необхідне для техніки значення $TK\varepsilon < 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Таблиця 4.2

**Надвисокочастотні параметри деяких сегнетоелектриків
і параелектриків за частоти 10 ГГц і температури 300 К**

Матеріал	ε	$TK\varepsilon \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	Матеріал	ε	$TK\varepsilon \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$
LiTaO ₃	43	300	4	SrTiO ₃	300	–3000	25
LiNbO ₃ , ε_a	50	200	3	Тетрагональний BaTiO ₃ , ε_a	1200	300	60
KTaO ₃	110	–600	8				
NaNbO ₃	200	1000	20	Тетрагональний BaTiO ₃ , ε_3	100	100	5

У наведених на рис. 4.8 параелектриках НВЧ-термостабільності немає, а $TK\epsilon$ від'ємний, зокрема для рутилу TiO_2 $TK\epsilon = -9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, для перовскіту CaTiO_3 $TK\epsilon = -1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. З поданих у табл. 4.3 кристалів додатне значення $TK\epsilon$ мають сегнетоелектрики BaTiO_3 , LiTaO_3 та LiNbO_3 ($TK\epsilon > 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), які можуть бути термокомпенсаторами для параелектриків, тому що кристали LiNbO_3 і LiTaO_3 на частоті 10 ГГц характеризуються малими втратами ($\text{tg}\delta < 10^{-3}$) за значенням $\epsilon_{\text{НВЧ}} = 40 \dots 50$, але мають високу вартість.

Таблиця 4.3

Значення ϵ і $TK\epsilon$ за температури 300 К згідно з даними надвисокочастотних вимірювань на частоті 9,4 ГГц

Параметр	Ln						Порівняння	
	^0La	^1Ce	^2Pr	^3Nd	^5Sm	^6Eu	TiO_2	CaTiO_3
ϵ	110	90	85	83	80	75	100	150
$TK\epsilon, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-700	-400	-250	-80	+60	+100	-900	-1600

Примітка. Цифрою в рідкісноземельних елементах показано заповнення його 4f-оболонки. Для порівняння наведено параметри рутилу і перовскіту.

У сполуках різних діелектриків, використовуючи компоненти з додатним і від'ємним $TK\epsilon$, можна домогтися термостабільності ϵ . Однак, оскільки

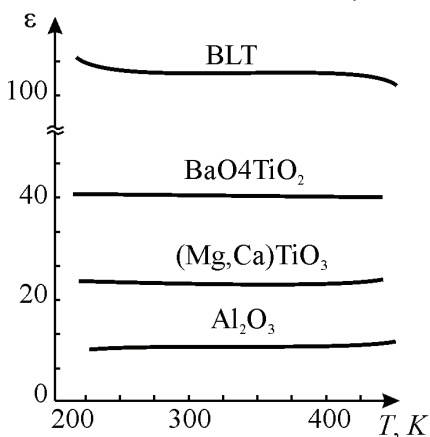


Рис. 4.10. Порівняння температурних характеристик деяких НВЧ-діелектриків, зокрема з підвищеною діелектричною проникністю

суміші є багатофазними діелектриками, то вони не мають низьких діелектричних втрат у діапазоні НВЧ через діелектричні втрати, що виникають на межах різних фаз.

Численні експерименти показують, що діелектрична проникність монофазних діелектриків (кристалів і полікристалів) здебільшого нетермостабільна. Однак термостабільні НВЧ-діелектрики на основі перовскітів усе ж існують: у галузі емпіричних розробок НВЧ керамічних діелектриків досягнуто значних успіхів (рис. 4.10).

Методи отримання термостабільних НВЧ-діелектриків охарактеризовано на рис. 4.11, зокрема поєднання параметрів ϵ і $TK\epsilon$ у двокомпонентній кераміці $BaO-TiO_2$ (рис. 4.11, а). «Ідеальна» термостабільність (тобто коли $TK\epsilon$ перетворюється в нуль) виникає за концентрації близько 75 % TiO_2 .

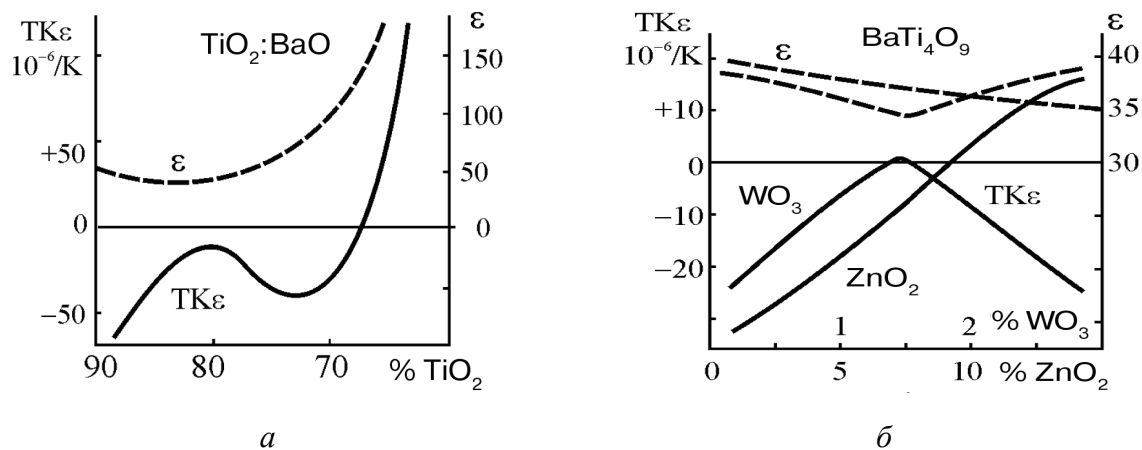


Рис. 4.11. Термостабільний НВЧ-діелектрик – тетратитанат барію в бінарній системі оксидів $BaO-TiO_2$:

а – залежність діелектричної проникності й $TK\epsilon$ від концентрації TiO_2 ;

б – вплив різних оксидів на $TK\epsilon$ тетратитанату барію

У разі такого поєднання компонентів діелектрик стає багатофазним, а отже, він набуває підвищених НВЧ-діелектричних втрат. Проте, якщо концентрація становить близько 80 % TiO_2 , то утворюється *однофазний тетратитанат барію* ($BaTi_4O_9$), в якому значення $TK\epsilon$ наближається до нуля, хоча й не досягає його.

Як впливає з рис. 4.11, б, не порушуючи монофазності, можна отримати бажаний результат ($TK\epsilon \approx 0$), додаючи до тетратитанату барію оксид вольфраму або оксид цинку. На цьому прикладі бачимо, як розробляють НВЧ-діелектрики. Однак у більшості з них $\epsilon \leq 40$, за винятком барієлантаноїдних тетратитанатів (БЛТ) (див. рис. 4.10), де вдається досягнути значення $\epsilon \approx 100$ за умови $TK\epsilon \approx 0$ і малих діелектричних втрат.

Особливості термостабільних БЛТ. Принципову можливість отримати у монофазному матеріалі велике значення ϵ , високу термостабільність і низькі діелектричні втрати розглянемо далі на прикладі БЛТ. Ці полікристали

вирізняються з-поміж багатьох інших НВЧ-діелектриків тим, що їх діелектрична проникність ε у кілька разів вища, ніж у інших видів НВЧ-кераміки.

Методом діелектричної спектроскопії (підрозд. 4.3) за залежністю $\varepsilon^*(\omega, T)$ у широкому спектрі частот у БЛТ було виявлено релаксаційну поляризацію з надзвичайно низьким активаційним бар'єром. Установлено, що у БЛТ не реалізується звичайна для перовскітових параелектриків критична температурна залежність частоти «м'якої» гратчастої моди коливань, що зумовлює параелектричну залежність $\varepsilon(T)$. Навпаки, на температурну залежність ε БЛТ впливає малоінерційна електронна поляризація, що й дає змогу зі збереженням $\varepsilon \sim 100$ істотно змінювати $TK\varepsilon$ залежно від електронного заповнення високополярних і сильнозв'язаних із кристалічною ґраткою електронних $4f/5d$ -орбіталей у церієвому ряді рідкісноземельних елементів.

Монофазні полікристалічні змішані оксиди БЛТ $(\text{BaLn}_2\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ і Eu , мають незвичне поєднання властивостей: досить велику $\varepsilon_{\text{НВЧ}}$ (зазвичай характерну для пара- та сегнетоелектриків), порівняно невеликі НВЧ-втрати (що вказує на малу інерцію основних механізмів поляризації), а також унікальну можливість керувати значенням і навіть знаком $TK\varepsilon$ (табл. 4.3). Саме ця особливість БЛТ і забезпечує виготовлення на їх основі твердих керамічних розчинів з $TK\varepsilon \rightarrow 0$: оскільки знак $TK\varepsilon$ змінюється між неодимом та самарієм, то у регулярному твердому розчині можна комбінувати БЛТ, що мають $TK\varepsilon < 0$ і $TK\varepsilon > 0$ (рис. 4.12).

Природа великих значень ε і низьких НВЧ діелектричних втрат БЛТ зумовлена їх структурою: високополярними з'єднаннями вершин кисневих октаедрів (саме ця структурна особливість характерна для рутилу і перовскіту). Варто зауважити, що в інших модифікаціях TiO_2 (анатазу та брукіту), в яких октаедри TiO_6 з'єднані ребрами або гранями, значення $\varepsilon_{\text{НВЧ}}$ набагато менші, ніж у рутилі. Однак, на відміну від рутилу, який можна вважати «жорстким» параелектриком із залежністю $\varepsilon(T)$, яку описує закон Кюри–Вейса ($\varepsilon(T) = C/(T - \theta)$), для БЛТ виконується закон Кюри ($\varepsilon(T) = \varepsilon_i + K/T$), який свідчить про наявність релаксаційного процесу.

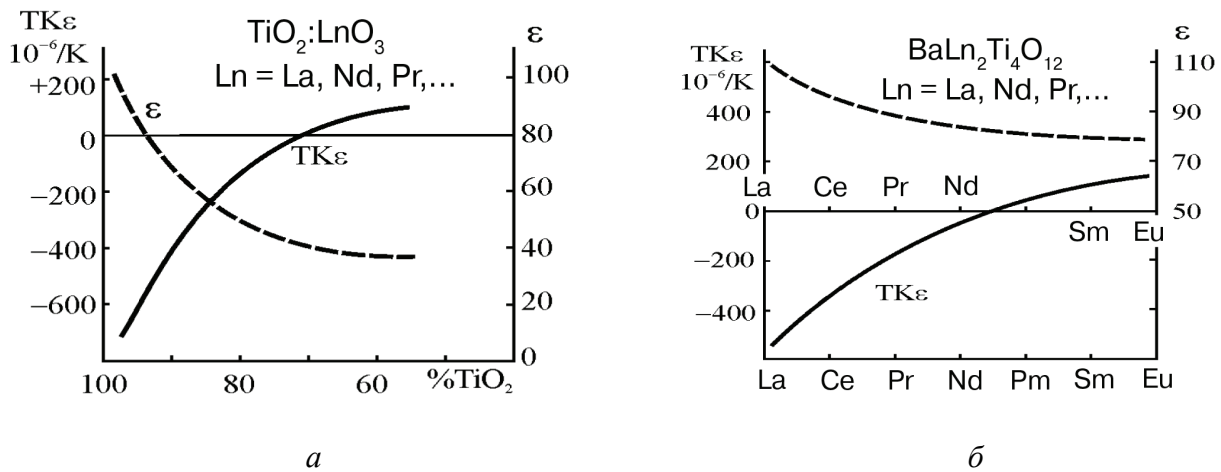


Рис. 4.12. Термостабільний НВЧ-діелектрик – БЛТ у потрійній системі оксидів BaO–TiO₂–Ln₂O₃:
 а – залежність діелектричної проникності й $TK\epsilon$ від концентрації TiO₂ у системі TiO₂–Ln₂O₃;
 б – вплив різних лантаноїдів на значення і знак $TK\epsilon$ у БЛТ

Зміна електронного заповнення орбіталей у БЛТ істотно впливає на перебіг низькоенергетичної електронної релаксації, завдяки якому вплив ґраткової «м'якої моди» (що зумовлює принципову нетермостабільність рутилу і перовскітів) у БЛТ можна знизити, вводячи між кисневими октаедрами рідкісноземельних елементів іони із «в'язкою» електронною 4f-оболонкою. Це пригнічує у БЛТ далекодіяну взаємодію октаедрів (від якої залежить прояв «м'якої моди»), але не знижує при цьому високої поляризованості з'єднаних вершинами октаедрів. Така фізична модель поляризації відповідає властивостям БЛТ, в яких виявлено інтенсивні релаксацийні процеси з великим діелектричним внеском і дуже низькою енергією активації.

4.6. Поляризація напівпровідників та інтегрованих у них плівок

У мікрохвильовій інтегральній електроніці напівпровідник часто виконує роль діелектрика – підкладки, в якій поширюються електромагнітні хвилі. Природа діелектричної проникності ϵ у кристалах германію Ge, кремнію Si й алмазу C – суто електронна. З огляду на це зміна ϵ зі зміною частоти в цих атомних кристалах можлива тільки на *оптичних частотах*

(вищих за частоту 10^{15} Гц), а на більш низьких частотах ϵ від частоти не залежить.

У частково іонних кристалах – напівпровідниках групи $A^{III}B^V$, типовим серед яких є арсенід галію GaAs, окрім електронної поляризації, відбувається і невеликий внесок у значення ϵ від іонної поляризації. Цей механізм відповідає ІЧ-частотам (близько 10^{13} Гц), тому нижче від частоти 10^{12} Гц не приводить до дисперсії ϵ . Отже, навіть у субміліметровому діапазоні (до частоти 10^{12} Гц) якої-небудь частотної зміни ϵ у напівпровідниках $A^{III}B^V$, як і в кристалах групи алмазу, не виникає. Водночас електрична добротність високорезистивних кремнію та арсеніду галію на сантиметрових і міліметрових хвилях досить висока для їх застосування як хвилеводів та резонансних НВЧ-елементів.

Вимірювання на мікрохвилях до частоти, наближеної до 600 ГГц, насправді свідчать про незмінність діелектричної проникності з частотою як для кремнію, так і для арсеніду галію (рис. 4.13, а).

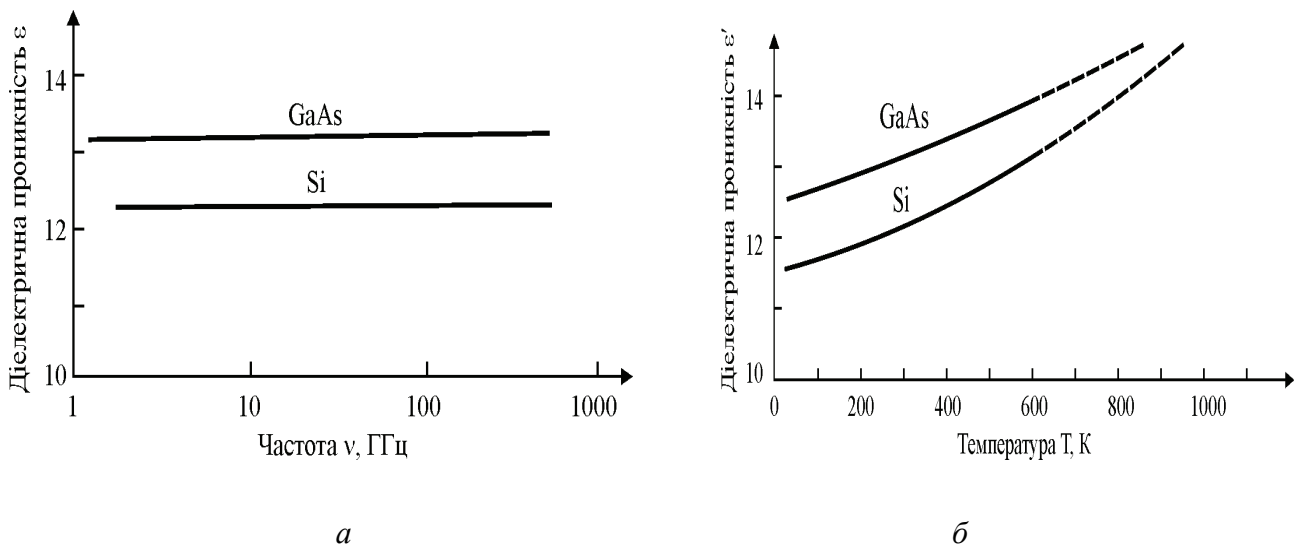


Рис. 4.13. Надвисокочастотні дослідження діелектричної проникності кремнію та арсеніду галію:
а – частотна залежність; б – температурна залежність на частоті 300 ГГц

Така сама незалежність від частоти характерна для германію ($\epsilon = 16$), фосфіду галію ($\epsilon = 8,5$), антимоніду індію ($\epsilon = 17,5$), селеніду цинку ($\epsilon = 8,1$), сульфіду цинку ($\epsilon = 8,3$), телуру ($\epsilon = 23$), кристалічного селену

($\epsilon = 10,4$), аморфного селену ($\epsilon = 6$). Ці напівпровідники вимірювали на частоті до 10 ГГц за температури близько 300 К.

Однак діелектрична проникність напівпровідників на НВЧ *змінюється зі зміною температури*. Температурні вимірювання на міліметрових хвилях показали, що відповідно до теорії діелектрична проникність напівпровідників *збільшується* з підвищенням температури, а значення ϵ тим більші, чим вужча заборонена зона.

Оскільки з підвищенням температури ширина забороненої зони напівпровідників зменшується, то й ϵ напівпровідників *зростає* з підвищенням температури (рис. 4.13, б).

Діелектричні плівки, інтегровані в мікроелектронні прилади. Подальший прогрес у галузі мікромініатюризації мікроелектронних приладів значною мірою залежить від значення ϵ підзатворних діелектриків високочастотних транзисторів, а також від ϵ нагромаджувальних мікроконденсаторів у пристроях динамічної пам'яті комп'ютерів (*DRAM*).

Натепер ці пристрої працюють у діапазоні НВЧ. Замінюючи тонкі плівки діоксиду кремнію ($\epsilon \sim 3,7$) та нітриду кремнію ($\epsilon \sim 6$) діелектриками з проникністю $\epsilon \sim 20 \dots 400$, у багато разів зменшують габарити мікроелектронних пристроїв. Важливо, однак, суміщувати фізико-хімічні властивості таких діелектриків із сучасною мікроелектронною технологією.

Для використання у НВЧ-діапазоні діелектрики повинні мати малі втрати енергії, тому в них може бути виключно електронна (оптична) та іонна (ГЧ) поляризація.

Однак порівняно з відповідним об'ємним діелектриком у тонких плівках (30...100 нм) діелектрична проникність знижується, і параметри, отримані на об'ємних матеріалах, не відповідають параметрам тонких плівок. Виміряні на НВЧ параметри перспективних для використання тонких неорганічних плівок наведено у табл. 4.4.

**Надвисокочастотні параметри тонких плівок,
виготовлених з оксидів підвищеної діелектричної проникності
для «підзатворних» шарів польових транзисторів**

Прості оксиди	ϵ	Складні оксиди	ϵ
Al_2O_3	9...11,5	$\text{HfO}_2\text{...SiO}_2$	10...13
BaO	31...37	$\text{La}_2\text{O}_3\text{...SiO}_2$	16...20
CeO_2	18...26	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{...SiO}_2$	10...11
HfO_2	20...22	$\text{ZrO}_2\text{...SiO}_2$	10...13
La_2O_3	25...30	$\text{HfO}_2\text{...ZrO}_2$	20...25
Ta_2O_5	25...45	$\text{HfO}_2\text{...Al}_2\text{O}_3$	14...17
TiO_2	80...95	LaAlO_3	Близько 25
Y_2O_3	11...14	SrZrO_3	Близько 25
ZrO_2	22...25	SrTiO_3	Менше від 250
		$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	Понад 400

4.7. Залишкова поляризація електретів

Іноді час релаксації поляризації може бути надмірно великим і тривати роки. Такий діелектрик майже постійно має поляризований стан, але він термодинамічно нестабільний – це *електретний стан*. Отже, крім спонтанної поляризації піроелектриків, тверді діелектрики можуть мати й інший тип постійної поляризації, що функціонує без прикладання до діелектрика зовнішнього електричного поля. Структура таких діелектриків має бути неоднорідною для того, щоб їх поляризація, спочатку ініційована електричним (або іншим) способом, зберігалася тривалий час, будучи метастабільною.

Зазвичай електрична поляризація, індукована зовнішнім електричним полем, після вимикання поля дуже швидко зникає, оскільки рівноважний стан діелектрика (якщо він не піроелектрик) відповідає неполяризованому стану. Однак за певних умов поляризований стан зберігається неоднорідним діелектриком тривалий час після зняття поля – виникає *залишкова поляризація*, яку може зумовити, наприклад, «заморожування» деяких механізмів теплової та міграційної поляризації, якщо час релаксації з певних причин різко зростає. Залишкову поляриза-

цію можуть створювати також електричні заряди, які внесені в діелектрик під час попередньої електризації та закріпилися в ньому на поверхневих або об'ємних пастках. Якщо діелектрик із залишковою поляризацією не екрановано металевими електродами, то він створює в навколишньому просторі електростатичне поле, подібно до того, як постійний магніт створює магнітне поле.

Діелектрики, що тривалий час зберігають в об'ємі або на поверхні електричні заряди і створюють у навколишньому просторі постійне електричне поле, називають *електретами*.

Способи формування електретів різні. Звичайний технологічний спосіб створення залишкової поляризації – використання додаткового активаційного впливу на діелектрик (окрім сильного електричного поля). Цей вплив прискорює *процес поляризації* (орієнтацію диполів, полярних комплексів, радикалів, доменів) або *процес електризації* (міграцію електронного, діркового або іонного зарядів і їх закріплення на пастках). Залежно від виду активаційного впливу на залишкову поляризацію (нагрівання, освітлення, радіації, магнітного поля, механічного розтягання) електрети поділяють на термо-, фото-, радіо-, магніто-, механоелектрети й ін.

Залишкова поляризація може формуватися за двома основними механізмами (рис. 4.14): утворенням гетерозарядів, які мають знак, *протилежний* полярності формувальних електродів; захопленням діелектриком гомозарядів *такого самого знака*, що й знак заряду на електроді. Важливі умови тривалого існування сформованого електрета – *мала електропровідність* вихідного діелектрика ($\sigma < 10^{-11}$ См/м) та великі енергетичні бар'єри для дипольних релаксаторів і захоплених носіїв заряду.

Термоелектрети отримують, нагріваючи діелектрик у сильному електричному полі, при цьому утворюються як гомозаряди, так і гетерозаряди. Гомозаряд може формуватися, наприклад, унаслідок термостимульованої інжекції електронів з катода (або дірок з анода), а гетерозаряд з'являється завдяки різним «домішковим» механізмам поляризації, зокрема теплової (електронної, іонної або дипольної), міграційної (об'ємнозарядової – згідно з механізмом Максвелла–Вагнера).

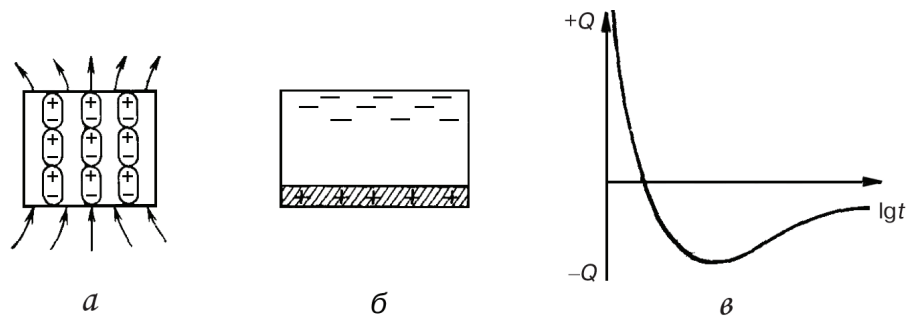


Рис. 4.14. Основні механізми створення залишкової поляризації електретів:
 а – поляризація макродиполів; б – проникнення в діелектрик електричного заряду (електронів); в – зміна з часом заряду на поверхні електрета (гетерозаряд змінюється гомозарядом)

Під дією поля через нагрітий діелектрик проходить абсорбційний струм, що свідчить про нагромадження в діелектрику просторово розділених об'ємних зарядів, які приводять до макроскопічного електричного моменту – поляризованості. Після такої змушеної «температурної поляризації» діелектрик охолоджують, не вимикаючи електричного поля, при цьому поляризований стан «заморожується».

Формуванню термоелектрета сприяє різке збільшення часу релаксації τ для охолодження: $\tau \sim \exp(U/kT)$. Щоб істотно збільшити τ , тобто підвищити тривалість електретного стану, використовують не лише експонентну залежність τ від температури T , але й можливість різкого зростання τ у разі зміни потенціального бар'єра U . З огляду на це воскоподібні діелектрики у процесі створення термоелектретів поляризують вище від температури плавлення, полімери поляризують вище від температури їх склування, а сегнетоелектрики – вище від точки Кюрі. У результаті цього після циклу температурної поляризації та подальшого охолодження до робочої температури час релаксації підвищується в мільйони разів, що сприяє збереженню полярних властивостей електрета протягом багатьох років.

Проте залишкова поляризація $P_{\text{зал}}$ в електретах завжди *метастабільна*: прогрівання термоелектрета без прикладання електричного поля приводить до його деполіаризації. Це відрізняє залишкову поляризацію від спонтанної ($P_{\text{сп}}$), характерної для сегнетоелектриків та піроелектриків, де поляризований стан енергетично вигідний і після циклу нагрівання рівноважне значення $P_{\text{сп}}$ поновлюється.

Унаслідок принципової нестабільності властивості електретів змінюються з часом, але здебільшого відразу ж після їх виготовлення, зокрема змінюють гетерозаряд і гомозаряд, причому зумовлений їх відмінністю результуючий заряд електрета може згодом навіть змінювати знак.

До термоелектретних належать такі матеріали:

- суміші легкоплавких аморфних речовин (віск, бітуми, смоли), з яких виготовляли перші електрети; тепер ці матеріали не мають технічного застосування через низьку механічну міцність і нетермостабільність;
- керамічні матеріали (титанати кальцію і стронцію, рутил), стекла, синтети, різні монокристали (оксиди, фториди, халькогеніди), які мають тимчасову термічну стабільність властивостей, але недостатньо технологічні;
- сегнетокераміка (переважно цирконат-титанат свинцю), температурну поляризацію якої зумовлює орієнтація доменів. На відміну від заполяризованих п'єзоелементів на основі сегнетокераміки, електрети не мають електродів;
- полімерні матеріали, які виготовляють за технологією термоелектретів (наприклад, полівініліденфторид).

Залишкову поляризацію можна отримати майже в будь-якому твердому діелектрику, оскільки термоактивовані носії заряду за наявності поляризувального поля захоплюються пастками – дефектами структури. Нагріваючи потім термополяризований діелектрик, можна за струмом депольоризації визначити його енергетичну структуру і концентрацію дефектів у кристалах та полікристалах. Окрім термоелектретів, існує багато інших механізмів зберігання та використання залишкової поляризації (рис. 4.15).

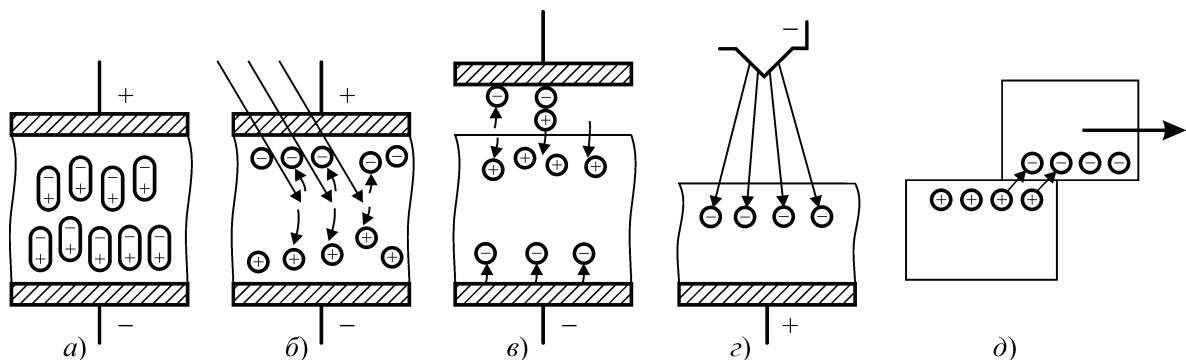


Рис. 4.15. Типи електретів:

a – термоелектрет; *б* – фотоелектрет; *в* – електроелектрет;
г – радіоелектрет; *д* – трибоелектрет (за Б. М. Тарєєвим)

Фотоелектрети виготовляють з діелектриків, які мають підвищену фоточутливість, але малу темнову електропровідність ($\sigma < 10^{-14}$ См/м). Формування електричного заряду в таких електретах залежить як від електричного поля, так і від освітленості. На освітлених ділянках фоточутливого діелектрика носії заряду звільняються внаслідок фотоефекту й потім дрейфують у діелектрик, розподіляючись у ньому відповідно до освітлених і тінювих ділянок (осідаючи на пастках і утворюючи гомозаряд). У результаті цього після вимикання електричного поля та світла поблизу поверхні діелектрика-фотоелектрета залишається *електричне зображення*, яке можна або зчитувати електронним променем, або знаходити осадженням забарвленого порошку, частинки якого притягуються до заряджених ділянок фотоелектрета за допомогою електростатичних сил. Фотоелектретне зображення можна ліквідувати («стерти») сильним електричним полем або суцільним засвічуванням фоточутливого діелектричного шару.

Як матеріали для фотоелектретів використовують фоточутливі діелектрики (селен, оксид цинку, сульфід й селенід цинку та кадмію та ін.), зручні для виготовлення великих пластин. Фотоелектретного ефекту можна досягти у досить широкому колі полікристалів і кристалів, таких як сірка, антрацен, нафталін, силікосиленіт ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). Фотоелектрети широко застосовують у техніці ксерографії («суха» фотографія), використовуюваної в сучасних фотокопіювальних пристроях.

Типовий ксерографічний процес відрізняється від процесу поляризації фотоелектрета тим, що у ньому виникає деполаризація електрета світлом. Електрофоточутливу пластину, яка становить провідну підкладку, вкриту тонким шаром фотоелектрета, заздалегідь заряджають у темряві коронним розрядом, а потім на цю пластину проєктують зображення для репродукції. Завдяки низькій темновій провідності гомозаряди сформованого електрета зберігаються достатньо довго. В освітлених місцях заряди релаксують, створюючи приховане електричне зображення, яке потім за допомогою пігментних порошоків переносять на папір.

Електроелектрети. За певних умов для формування залишкової поляризації достатньо лише наявності сильного електричного поля (без додаткового активувального впливу). *Електроелектрети* виготовляють переважно з полімерних плівок. Гомозаряд електроелектрета формується електризацією однієї з поверхонь плівки (до іншої поверхні заздалегідь кріплять металевий електрод).

Застосовують різні методи електризації, в результаті яких на поверхню діелектрика осаджують *поверхневий заряд* або в полімер вводять *об'ємний заряд*, часто використовуючи для цього коронний електричний розряд над поверхнею електризованої плівки, при цьому електрони, що бомбардують діелектрик, закріплюються на поверхневих пастках. Частина електронів дифундує вглиб діелектрика, заповнюючи об'ємні пастки. Компенсувальний заряд формується на другому електроді. Просторово розділені заряджені ділянки створюють усередині електрета і над його поверхнею електростатичне поле. За певних умов для формування електрета доцільно використовувати іскровий розряд у газі над поверхнею полімеру, інжекція електронів при цьому відбувається більш інтенсивно, але їх просторовий розподіл виявляється менш однорідним. Для підвищення однорідності гомозаряду застосовують контактні методи електризації, коли електричне поле подається на полімерну плівку через тонкий шар рідкого діелектрика.

Для формування гомозаряду в електретах використовують також електронні пучки. Така сучасна технологія дозволяє контролювати значення інжектованого заряду й енергію електронів (або іонів), що бомбардують полімер, а також установлювати глибину їх проникнення в полімер, керуючи у такий спосіб розподілом гомозаряду в електреті. Перспективний метод отримання високостабільних електретів – це іонна імплантація, яку застосовують зазвичай для легування напівпровідникових матеріалів.

Електроелектрет можна виготовити майже з будь-якого полімерного діелектрика. Одними з найкращих електретних матеріалів є політетрафторетилен (ПТФЕ) і сополімери на його основі: $[-CF_2-CF_2-]_n$, $[-CF_2-CH_2-]_n$ та ін. Ці матеріали вирізняються серед інших термо- і вологостійкістю, еластичні-

стю, високою механічною й електричною міцністю, а також надзвичайно низькою провідністю ($\sigma < 10^{-14}$ См/м), що зумовлює довгострокову стабільність властивостей полімерного електрета.

Радіоелектрети отримують опромінюванням діелектрика швидкими частинками або променями. Незалежно від первісної природи цих частинок у діелектрику під їх дією активуються електрони, що захоплюються структурними дефектами й утворюють об'ємні заряди. У радіоелектретах поділу позитивного і негативного зарядів, що зумовлює утворення залишкової поляризації (електретного стану діелектричного матеріалу), можна досягти як прикладанням зовнішнього електричного поля, так і без нього. В останньому випадку електричні заряди розділяються через нерівномірність поглинання жорсткого випромінювання в об'ємі діелектрика, при цьому індукується градієнт електричного поля, що розподіляє електрони і дірки по пастках. Цей метод електризації застосовують не стільки для отримання електретів, скільки для вимірювання в радіометрах доз випромінювання.

Електретного стану в діелектриках можна досягнути й іншими методами. Наприклад, для створення заполяризованого стану в **магнітоелектретів** використовують одночасно електричне і магнітне поля. **Механоелектрети** отримують у процесі механічної деформації деяких діелектриків зазвичай розтяганням полімерних плівок. Деякі полярні полімери під час механічного розтягання поляризуються і набувають нецентросиметричної структури (полівініліденфторид). **Трибоелектрети** виникають унаслідок тертя двох різних діелектриків, для чого використовують діелектрики з різною роботою виходу електронів: з діелектрика з меншою роботою виходу електрони переходять у діелектрик з більшою роботою виходу. Варто зауважити, що вперше електричні явища спостерігали саме під час тертя янтарю по тканині (грецька назва янтарю – «електрон»), і саме це явище лягло в основу назв таких науково-технічних галузей, як електротехніка та електроніка.

4.8. Термостимульована деполяризація

Для аналізу характерних часових інтервалів і активаційних параметрів молекулярного руху в діелектриках, для вивчення структурно-фізичних перетворень, механізму накопичення та релаксації заряду електретів широко застосовують метод термостимульованої деполяризації (ТСД). За допомогою цього методу також досліджують електрофізичні явища у діелектриках і напівпровідниках, зокрема у фізиці й хімії полімерів.

Експериментальна процедура методу ТСД охоплює такі стадії:

- прикладення до зразка постійного електричного поля $E_{\text{пол}}$ за початкової температури T_1 ;
- охолодження зразка під дією цього поля до деякої *низької* температури T_0 ;
- вимикання поля поляризації (або його зміна) за температури T_0 ;
- нагрівання зразка з *постійною швидкістю* і записування електричного струму як функції температури.

Після вимкнення поля поляризації $E_{\text{пол}}$ відбувається температурно-стимульований перехід від нерівноважного стану, створеного цим полем, до рівноважного неполяризованого стану. В цьому разі, якщо вільних зарядів у зразку немає, то температурні залежності вимірюваних струмів міститимуть піки термостимульованої деполяризації. Теоретично описати спектри ТСД можна за допомогою релаксаційного рівняння деполяризації діелектрика із залежним від температури часом релаксації. Лінійний закон нагрівання зразка дозволяє перейти в цьому рівнянні від часової до температурної змінної. Зіставлення отриманих спектрів з їх теоретичними моделями дає корисну інформацію про стани полярних вкраплень.

Багато діелектриків і високоомних напівпровідників після їх збудження зовнішнім енергетичним впливом (наприклад, сильним електричним полем або іонізуювальним випромінюванням) здатні тривалий час зберігати цей збуджений стан. Як зазначено у розд. 3, такий електретний стан може утворитися, наприклад, за рахунок орієнтації макродиполів, захоплення термозбуджених електронів на пастки, виникнення поляронів під час формування об'ємних зарядів тощо. Якщо такий збуджений діелек-

трик з електродами (конденсатор, замкнений на резистор) поступово нагрівати, то у зовнішньому колі з'явиться термостимульований струм, що змінюється з плином часу. Цей струм спричиняють процеси часткової або повної дезорієнтації диполів, звільнення носіїв заряду з пасток, а також перерозподілу зарядів у об'ємі діелектрика. Термостимульований струм як

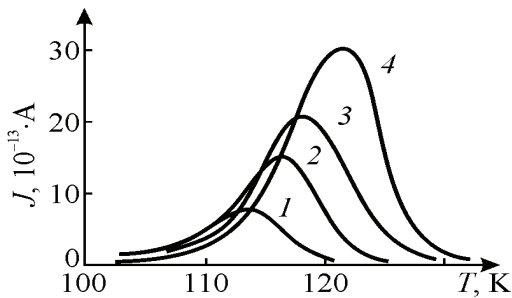


Рис. 4.16. Термостимульований струм заполяризованого AgCl за різних швидкостей v нагрівання:

$$v_1 < v_2 < v_3 < v_4$$

функція температури має характерну форму – максимуму $j(T)$, що залежить від типу діелектрика, умов його збудження і від швидкості підвищення температури (рис. 4.16).

Якщо залишкова поляризованість $P_{\text{зал}}$ створена у полі E_0 орієнтованими частинками одного сорту з моментом p_0 та об'ємною густиною N , то вона дорівнює $N(p_0^2/3kT)E_0$. У звичайних умовах постій-

ної температури $P_{\text{зал}}(t)$ спадає з плином часу за експоненціальним законом (див. формулу (4.1)), а щільність струму деполяризації розраховують як $j(T) = P_{\text{зал}}(t)/dt = P_{\text{зал}}(t)/\tau$.

Під час дослідження ТСД підвищення температури з часом регулюють за лінійним законом – від початкового значення T_0 : $T = T_0 + bt$, де $b = dT/dt = \text{const}$. Струм деполяризації виникає тому, що з температурою експоненціально змінюється час релаксації заполяризованих полярних частинок (або комплексів): $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, де τ_0^{-1} – власна частота коливань частинок; U – енергія активації їх орієнтації. З підвищенням температури струм деполяризації спочатку зростає (завдяки температурній залежності τ), а потім спадає, тому що концентрація збуджених частинок зменшується (рис. 4.16). Диполі з більшою енергією активації U дезорієнтуються за більш високих температур. Окрім того, збільшення швидкості нагрівання діелектрика зміщує j_{max} у бік підвищення температур. Енергію активації можна визначити за графіком залежності $j(T)$ на початковій ділянці, якщо побудувати його у масштабі $\ln j(T) = \text{const} - U/kT$.

Наявність декількох видів пасток захоплення носіїв заряду в діелектрику зумовлює декілька максимумів у спектрі ТСД, що дозволяє оцінити енергетичну структуру речовини. На рис. 4.17 подано експериментальні спектри ТСД, з яких бачимо, що діелектрик має щонайменше чотири види дефектів з різною енергією активації (заселених під час електронного опромінювання).

У деяких збуджених зовнішнім опромінюванням діелектричних матеріалах (особливо у полімерах) під час термодеполаризації виникає спонтанне *світлове випромінювання* в широкому спектрі довжин хвиль – термостимульована *люмінесценція*. Температурна залежність інтенсивності цього процесу аналогічна до ТСД. Методи ТСД і термостимульованої люмінесценції найбільш поширені у практиці дослідження електрофізичних властивостей діелектричних матеріалів та мікроелектронних приладів на їх основі (наприклад, МДМ-, МДН-структур інтегральних напівпровідникових схем).

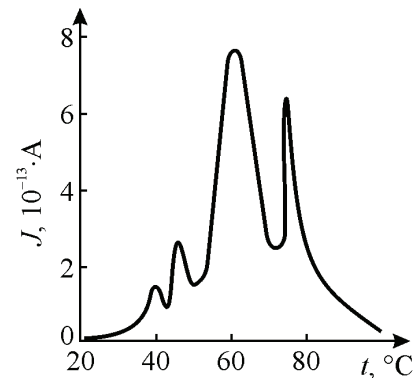


Рис. 4.17. Термостимульований струм термопластичного шару, опроміненого електронами з енергією 15 кеВ і заполяризованого у полі $E = 10^8$ В/м (за А. П. Лучниковим)

Узагальнення

1. Електричний момент (поляризованого стану) діелектриків утворюється за різними фізичними механізмами. Якщо електрони, іони та диполі зв'язані у структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле призводить до дуже швидкого зміщення з рівноважного стану – деформаційної (пружної) поляризації, та навпаки, коли поляризація виникає з участю теплового руху частинок, то її встановлення є більш повільним процесом і описується іншою динамікою. З огляду на це, аналізуючи діелектричний внесок різних механізмів поляризації, доцільно розрізняти «швидкі» й порівняно «повільні» поляризаційні процеси.

2. Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється порівняно повільно. Час релаксації τ залежить від температури й за нормальних умов

(за температури 300 К) зазвичай становить $10^{-3} \dots 10^{-9}$ с. У техніці діелектрики використовують переважно за $50 \dots 10^{10}$ Гц, оскільки, виявляється, саме такий діапазон має власна частота збуджених тепловим рухом молекулярних *релаксаційних* процесів. Отже, небажані для технічного застосування діелектриків частотні й температурні нестабільності ϵ , а також діелектричні втрати спричиняє переважно саме теплова поляризація. Об'ємно-зарядова поляризація як ще більш повільний механізм призводить до нестабільності ϵ і втрат на низьких та інфранизьких частотах, а пружна поляризація у цьому частотному діапазоні встановлюється майже миттєво і на залежність $\epsilon'(\omega, T)$ та значення $\epsilon''(\omega, T)$ на частотах $50 \dots 10^{10}$ Гц майже не впливає.

3. Релаксаційну поляризацію, з урахуванням швидких процесів поляризації, діелектричний внесок яких позначають через $\epsilon(\infty)$, описують за дисперсійною формулою Дебая:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau},$$

де τ – час релаксації; $\epsilon(0)$ – статична проникність; $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ – діелектричний внесок від теплової (релаксаційної) поляризації.

4. Діелектрична проникність іонних кристалів відповідає різниці частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань ω_{LO} й ω_{TO} і характеризується дисперсійним рівнянням Лорентца:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2},$$

де $\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \frac{nq^2}{\epsilon_0 m \omega_{TO}^2} = \frac{nq^2}{c - nq^2/3\epsilon_0}$; n – концентрація; m – зведена маса.

Іонна (інфрачервона) поляризація впливає на діелектричні властивості кристалів тим сильніше, чим більший заряд іонів q і чим менший коефіцієнт пружного зв'язку іонів c .

5. Фононний (інфрачервоний) механізм поляризації можливий тільки в іонних кристалах, зокрема у лужно-галоїдних. Іонна поляризація характерна також для різних класів оксидів металів і халькогенідів. Напівпровідники класів $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ – це «частково іонні» кристали. Іонна поля-

ризація, як і електронна, зумовлює досить низькі НВЧ діелектричних втрат за сприятливої термостабільності діелектричної проникності. Важливо, що електронний внесок $\varepsilon_{\text{опт}}$ (з малим і від'ємним $TK\varepsilon$) частково компенсується іонним діелектричним внеском $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$ (з невеликим і додатним $TK\varepsilon$).

6. До параелектриків належать кристали з особливою температурною залежністю діелектричної проникності, яку описує закон Кюрі–Вейса: $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + C/(T - \theta)$. У більшості таких кристалів за деякої температури, яку називають критичною ($T = T_k$), відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан. Отже, особливості параелектриків тісно пов'язані із сегнетоелектрикою.

7. Так само, як і сегнетоелектрики, параелектрики можна поділити на два основні класи. Параелектрики типу «*порядок–безпорядок*» є полярними (дипольними) кристалами, в яких зі зниженням температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій поступово впорядковуються дипольні орієнтації, поки, нарешті, за температури T_k у них виникне спонтанна поляризація, за якої велика частина диполів уже впорядкована. Такі параелектрики характеризує критична залежність $\varepsilon(T)$ поблизу фазового переходу другого роду – для них стала Кюрі–Вейса $C \approx 10^3$ К. Параелектрики типу *зміщення* є іонними (не дипольними!) кристалами, в яких істотний ковалентний зв'язок атомів, температурна залежність ε більш «полога» ($C \approx 10^5$ К). Фазовий перехід у сегнетоелектричний або антисегнетоелектричний стан у цьому разі відбувається за температури $T_k > \theta$ і має ознаки переходу першого роду. Саме для таких параелектриків застосовують динамічну теорію коливань кристалічних ґраток та модель «м'якої фононної моди».

8. Для частково іонних кристалів – напівпровідників групи $A^{III}B^V$, типовим серед яких є арсенід галію GaAs, окрім електронної поляризації, характерний і невеликий внесок у значення ε іонної поляризації. Цей механізм відповідає ІЧ-частотам – близько 10^{13} Гц, тому нижче від 10^{12} Гц не приводить до дисперсії ε . Отже, навіть у субміліметровому діапазоні (до 10^{12} Гц) жодних частотних змін ε у напівпровідниках $A^{III}B^V$, як і в криста-

лах групи алмазу, не відбувається. Електрична добротність високорезистивних кремнію та арсеніду галію на сантиметрових та міліметрових хвилях досить висока для їх застосування як хвилеводів і резонансних НВЧ-елементів.

9. Електрет – це діелектрик, що тривалий час зберігає поляризований стан після усунення зовнішнього впливу, який призвів до поляризації (або до зарядження) цього діелектрика. Електрет здатний створювати у навколишньому просторі постійне електричне поле. Електретний ефект ґрунтується на двох типах зарядів у діелектриках – гетерозаряді й гомозаряді.

10. Гетерозаряд в електреті створює електрична поляризація в об'ємі діелектрика внаслідок «замороженої» міграційної поляризації (орієнтації макродиполів, накопичення просторового заряду тощо). У цьому разі негативний заряд електрета зосереджується біля анода, а позитивний – біля катода, і виникає електричне поле, протилежне за напрямком полю поляризації. Гомозаряд зумовлений інжекцією у діелектрик носіїв зарядів з електродів (або бомбардуванням діелектрика електронним променем) з подальшою локалізацією їх на центрах захоплення (пастки становлять енергетичні рівні захоплення в забороненій зоні діелектрика). У разі виникнення гомозаряду поблизу катода розміщується зв'язаний негативний, а анода – зв'язаний позитивний заряд, а результуюче поле електрета має той самий напрямок, що і поле поляризації.

11. Виготовляють електрети так: діелектрик поміщають в електричне поле і піддають додатковому фізичному впливу, що зменшує час релаксації диполів або прискорює процес міграції заряджених частинок. Електретний стан може виникати і без прикладання до діелектрика зовнішнього електричного поля, наприклад, від механічної деформації (механоелектрети), зарядження діелектрика в полі коронного розряду (короноелектрети), під впливом плазми тліючого розряду (електроелектрети), електризацією тертям (трібоелектрети).

12. Метод термостимульованої деполіаризації, або електретно-термічний аналіз, полягає у реєстрації слабких струмів, що виникають у процесі теплового руйнування поляризації, попередньо створеної в діелек-

трику впливом постійного електричного поля. У ТСД використовують властивість діелектриків запасати і зберігати протягом тривалого часу залишковий поляризований стан, тобто перебувати у вигляді електрета. Реєструють переважно залежність струму деполяризації від температури. Вимірювання температурно-стимульованих електричних струмів, наведених стаціонарними електричними полями, є одним із широко використовуваних методів установлення локальних енергетичних рівнів у твердих тілах.

Контрольні запитання

1. Подайте у різних координатах і проаналізуйте залежність компонент $\epsilon^*(\omega)$, які описує рівняння Дебая.
2. Поясніть фізичну природу часу релаксації.
3. Які модель і рівняння описують дисперсію $\epsilon^*(\omega)$ для електронної поляризації?
4. Які модель і рівняння описують дисперсію $\epsilon^*(\omega)$ для іонної поляризації?
5. Які схожі та відмінні властивості мають акустичні й оптичні фонони?
6. Проведіть графічний аналіз дисперсійного рівняння Лорентца.
7. Виконайте і поясніть співвідношення Ліддейна–Сакса–Теллера.
8. Які характерні властивості мають параелектрики?
9. Наведіть приклади практичного використання параелектриків.
10. Як створити термостабільні діелектрики?
11. Наведіть приклади частотної і температурної залежності ϵ напівпровідників.
12. Навіщо у мікроелектронних приладах потрібно підвищувати ϵ діелектричних прошарків?
13. Назвіть основні механізми створення електретів.
14. Що називають термостимульованою деполяризацією? Наведіть приклади її використання.

5. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВТРАТИ І ДІЕЛЕКТРИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Діелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних полях, тому важливо знати, як проявляються різноманітні механізми поглинання електромагнітної енергії у динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної* і *теплової* поляризації відмінні, однак на частотних залежностях діелектричної проникності (див., наприклад, рис. 3.5 і 3.6) не було показано частотного ходу *діелектричного поглинання енергії* – діелектричних втрат. Механізми діелектричних втрат неоднакові, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$ *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності $\varepsilon'(\omega)$, а у другому – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням $\varepsilon'(\omega)$ у діапазоні дисперсії. В обох випадках у діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Значення цих втрат і їх залежність від частоти й температури свідчать про певні особливості механізму поляризації. Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються у разі введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів значення діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, тоді як зміна ε – порівняно невелика. Отже, діелектричні втрати є *найбільш чутливим індикатором* зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

5.1. Тангенс кута діелектричних втрат

Значення діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат* $\operatorname{tg}\delta$. Особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є комплексна діелектрична проникність:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega); \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (5.1)$$

де $\varepsilon' = \varepsilon$; ε'' – коефіцієнт втрат.

В електротехніці використовують векторну кругову діаграму, за якою втрати електричної енергії визначають за допомогою φ – кута між векторами напруги і струму (рис. 5.1). Однак для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна, оскільки кут φ майже не відрізняється від $\pi/2$, тому діелектричні втрати характеризують кутом δ , що доповнює кут φ до $\pi/2$. Числове значення тангенса кута втрат дорівнює відношенню струму провідності j_a до струму зміщення j_r .

Як і величина ε , $\operatorname{tg} \delta$ – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів так само важлива характеристика діелектриків, що і відповідні залежності діелектричної проникності.

Зауважимо, що введення $\operatorname{tg} \delta$ як характеристики втрат має фізичний сенс лише в разі змінного синусоїдного електричного поля.

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 5.2.

Властивості такого діелектрика, $\operatorname{tg} \delta$ якого зменшується з підвищенням частоти, описує паралельна схема заміщення, яка зазвичай характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, збільшенню $\operatorname{tg} \delta$ пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення

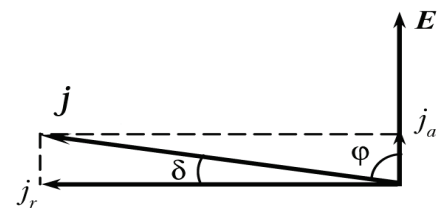


Рис. 5.1. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

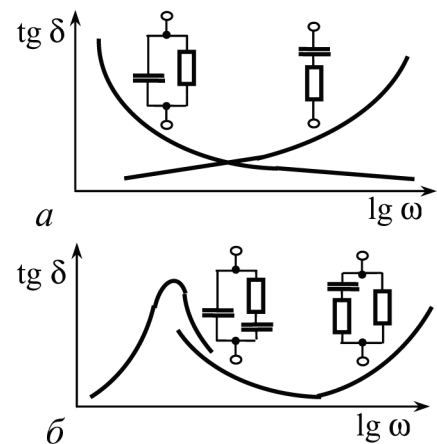


Рис. 5.2. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика із втратами

діелектрика із втратами, яка описує поляризаційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 5.2, *а*, де використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

Отже, певну схему заміщення для опису властивостей діелектрика обирають за його частотними характеристиками, враховуючи, що частотна залежність $\operatorname{tg} \delta$ багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 5.2, *а*. З огляду на це, ускладнюючи схему заміщення, тобто комбінуючи різні з'єднання конденсаторів та резисторів (рис. 5.2, *б*), можна досягти майже повного збігу характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності $\operatorname{tg} \delta(\omega)$.

5.2. Фізичні механізми діелектричних втрат

Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 5.3). Найпростіший механізм втрат – *розсіювання носіїв заряду*, які беруть участь в електропровідності, – певною мірою властивий усім діелектрикам (газам, рідинам та кристалам). Розсіювання носіїв заряду під час співударяння з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) та їх розсіювання на коливаннях ґратки і дефектах (у кристалах) – найважливіший спосіб перетворення електричної енергії в теплову енергію у провідниках і напівпровідниках.

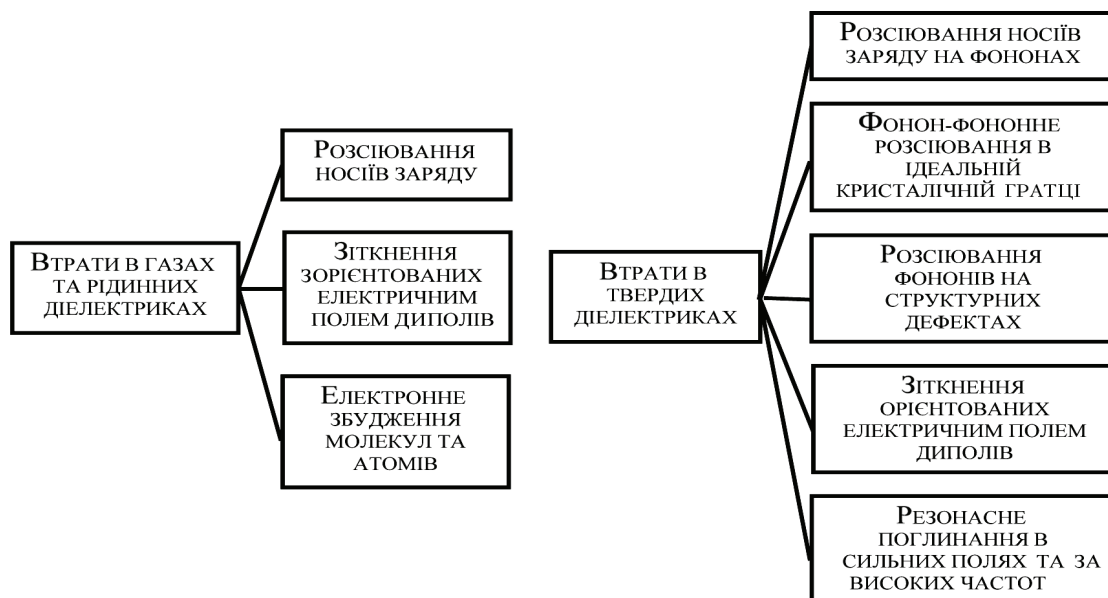


Рис. 5.3. Класифікація механізмів діелектричних втрат

Специфічний механізм втрат у діелектриках – *поляризаційні втрати*, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестационарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний. За деяких частот, щоправда, поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулю.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати, лише вивчаючи динамічні властивості електричного відгуку (поляризації й електропровідності), враховуючи при цьому кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

Діелектричні втрати, зумовлені перенесенням зарядів. Під час напрямленого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфі або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу набувають від електричного поля енергії, яка втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок речовини, а отже, й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат ε'' , тангенса кута втрат $\tan \delta$ і потужності розсіювання енергії p в одиниці об'єму діелектрика.

Усі наведені параметри залежать лише від густини активного струму, який проходить через діелектрик. Електропровідність впливає на значення $\tan \delta$ та коефіцієнта втрат ε'' здебільшого за низьких частот, тобто параметри спадають залежно від частоти як $1/\omega$. Питома потужність втрат у цьому разі від частоти не залежить, оскільки дорівнює втратам за постійної напруги ($p = \sigma E^2$). Отже, зниження ε'' і $\tan \delta$ з підвищенням частоти не спричиняє зменшення тепловиділення в діелектрику, оскільки параметр втрат p прямо пропорційний частоті ω . Частотні характеристики розглянутих параметрів показано на рис. 5.4, а.

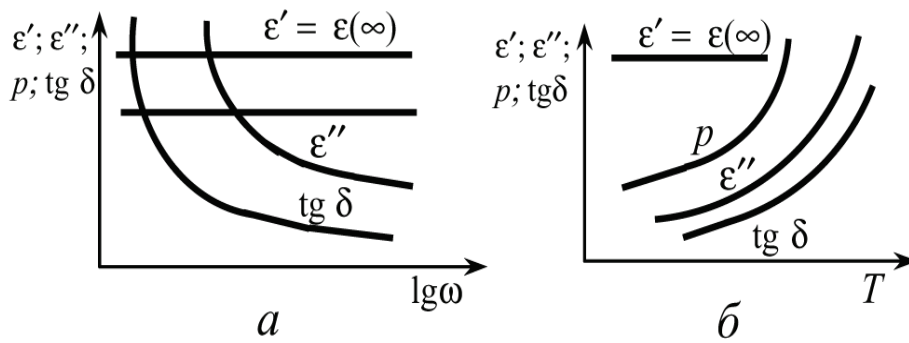


Рис. 5.4. Частотна (а) й температурна (б) залежності основних параметрів діелектрика, в яких переважають втрати провідності

Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) лише швидкими процесами поляризації ($\epsilon = \epsilon(\infty)$) і не залежить від частоти. Натомість $\text{tg } \delta$ і ϵ'' з підвищенням частоти зменшуються, але значення питомої потужності втрат p при цьому постійне. Температурні залежності цих параметрів у разі переважання електропровідності показано на рис. 5.4, б: вони експоненціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Окрім того, електропровідність робить вагомий внесок у $\text{tg } \delta$ і ϵ'' за високих температур та низьких частот, а за низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна нехтувати.

Діелектричні втрати, зумовлені тепловою поляризацією. Теплова поляризація полягає в електродифузії, за якої заряди (або диполі) несиметрично нагромаджуються в локалізованих станах (диполі переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється порівняно повільно (див. розд. 3). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й за нормальних умов (температури 300 К) становить зазвичай $10^{-3} \dots 10^{-9}$ с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (від 50 Гц до 100 ГГц), тому тепла поляризація і призводить до небажаних діелектричних втрат у більшості варіантів технічного використання діелектриків. На відміну від теплової, пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати у цьому діапазоні частот, а міграційна (об’ємно-зарядова) – більш повільний механізм, який

призводить до нестабільності $\varepsilon(\omega, T)$ і діелектричних втрат на інфра-низьких частотах ($10^{-3} \dots 10^2$ Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (5.2)$$

де $\varepsilon(0)$ і $\varepsilon(\infty)$ – значення діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно із частотою дисперсії $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$, де τ – час релаксації. За основними параметрами, що характеризують релаксаційні втрати (рис. 5.5), можна проаналізувати частотну залежність параметрів ε' , ε'' і $\text{tg } \delta$: у разі низької частоти ($\omega \rightarrow 0$) діелектрична проникність $\varepsilon' = \varepsilon(0)$; у разі високої – ($\omega \rightarrow \infty$) $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$; якщо $\omega = 1/\tau$, то діелектричний внесок $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ зменшується вдвічі (рис. 5.5, а); без електропровідності $\varepsilon'' = 0$ як за низьких частот ($\omega \rightarrow 0$), так і за високих ($\omega \rightarrow \infty$). Варто зауважити, що $\varepsilon''(\omega)$ має максимум за частоти $\omega = 1/\tau$, коли внесок $\varepsilon_{\text{рел}}$ знижується вдвічі (рис. 5.5, в).

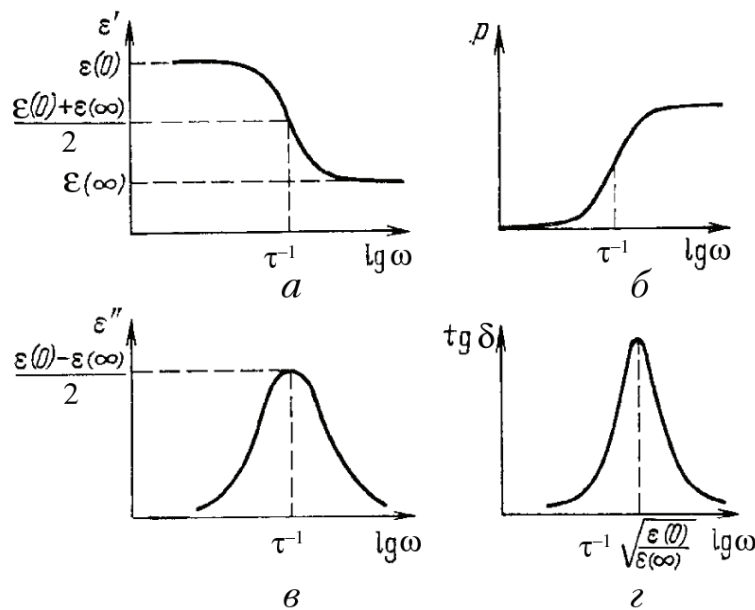


Рис. 5.5. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) і тангенса кута втрат (г) у діелектриках, у яких переважають теплові механізми поляризації

Частотна залежність $\operatorname{tg} \delta$ також характеризується максимумом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\operatorname{tg} \delta \max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}, \quad (5.3)$$

який виникає за дещо вищої частоти, ніж максимум ε'' (рис. 5.5, *з*).

Із формули (5.2) для питомої потужності діелектричних втрат p за релаксаційної поляризації випливає, що в разі низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає встановитися в часі, діелектричних втрат майже не відбувається. Якщо частота дисперсії $\omega = 1/\tau$, то $p = 0,5gE^2$, де g – реактивна провідність, $g = \alpha_T \tau \varepsilon_0$. За високих частот, коли $\omega\tau \gg 1$, втрати досягають максимального значення, що дорівнює gE^2 , і потім від підвищення частоти не залежать (рис. 5.5, *б*). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. З огляду на це, наприклад для розроблення високочастотних та низькочастотних діелектриків, внесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочастотну релаксацію, украй небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на значення ε , істотно збільшують втрати.

Температурні залежності ε і $\operatorname{tg} \delta$ у разі релаксаційної поляризації також характеризуються максимумами. За експериментальними даними про температурні залежності $\operatorname{tg} \delta(T)$ і $\varepsilon(T)$ знаходять висоту потенціального бар'єра U , який частинки (іони, диполі або електрони) долають у релаксаційному процесі електродифузії.

Для розрахунку U досить визначити температуру T_1 і T_2 за двох значень частот (ω_1 і ω_2), що зумовлюють *максимальні* втрати:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (5.4)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

Діелектричні втрати, зумовлені пружною поляризацією. Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони у кристалі або жор-

стко зв'язані диполі, то виникає пружна сила, пропорційна зміщенню з одного рівноважного стану частинок, які можуть коливатися навколо другого. З огляду на це динамічні властивості пружної поляризації описують за рівнянням гармонічного осцилятора, в якому діелектричні втрати враховують введенням коефіцієнта згасання Γ .

Дисперсію ε за пружної поляризації характеризують за формулою Лорентца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}, \quad (5.5)$$

де ω_0 – власна частота осцилятора, $\omega_0 = \sqrt{c/m}$, де c – пружна стала; m – маса заряду q ; $\varepsilon_{\text{осц}}$ – діелектричний внесок n осциляторів, $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$; Γ – відносне згасання, $\Gamma = \lambda/\omega_0$, де λ – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії ε показано у табл. 5.1, а частотні залежності ε' і ε'' згасаючого осцилятора – на рис. 5.6. Значення коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$ завжди додатне, тоді як ε' може бути як додатним, так і від'ємним. За низької частоти (якщо $\omega \ll \omega_0$) ε' та ε'' зростають із підвищенням частоти і в разі $\omega \approx \omega_0$ мають максимум.

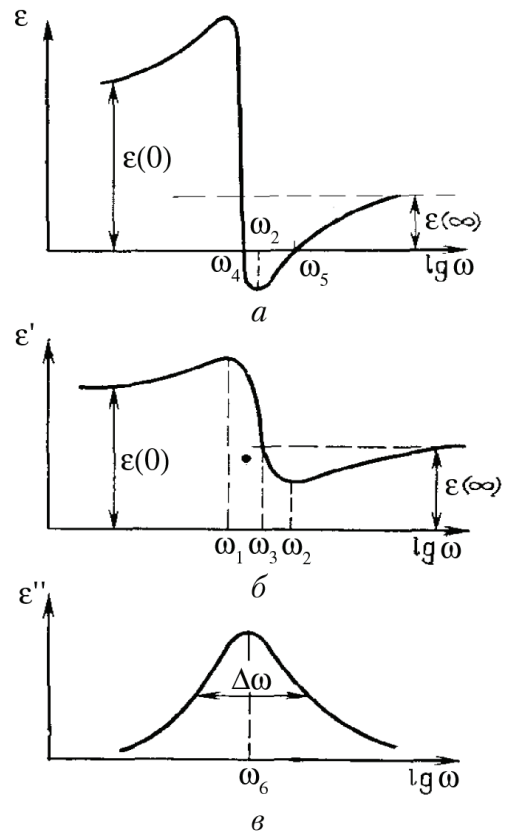


Рис. 5.6. Частотні залежності ε' за різних згасань (а, б) та коефіцієнта втрат ε'' (в) для діелектрика з резонансною поляризацією за відмінних параметрів еквівалентного осцилятора

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon(\infty) = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\varepsilon''(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$
$\operatorname{tg} \delta(\omega)$	$\sigma/(\varepsilon_0 \varepsilon \omega)$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}$ (при $\omega \ll \omega_0$)
$p(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$
$\varepsilon''_{\text{макс}}(\omega)$	—	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2}$ (при $\omega = 1/\tau$)	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)}$ (при $\Gamma < 1$)

З подальшим підвищенням частоти залежності ε' і ε'' розрізняються, оскільки після досягнення максимального значення ε' стрімко зменшується і стає мінімальною, коли частота $\omega = \omega_2$ (рис. 5.6, а), а потім $\varepsilon'(\omega)$ знову збільшується з підвищенням частоти і за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) досягає насичення: $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon(\infty)$. Для пружної іонної поляризації кристалів параметр $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$, тобто становить оптичний внесок електронної поляризації.

Для частот, що утворюють максимум і мінімум $\varepsilon'(\omega)$, можна отримати формулу $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$. Коли згасання мале ($\Gamma \ll 1$), стає справедливим наближення $\omega_{1,2} = \omega_0(1 \pm \Gamma/2)$. Максимальні й мінімальні значення діелектричної проникності за частот ω_1 і ω_2 відповідно:

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma};$$

$$\varepsilon_{\min} = \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}.$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора ω_0 , яку на рис. 5.6, б позначено через $\omega_3 = \omega_0$. У деякому діапазоні частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ значення $\varepsilon'(\omega)$ стає меншим від нуля завдяки великій діелектричній силі осцилятора й малому згасанню коливань.

На частотній залежності ε'' , як бачимо на рис. 5.6, б, виникає максимум за частоти ω_6 в околі резонансної дисперсії. Якщо згасання досить мале, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$ й півширину спектральної лінії знаходять за різницею частот на рівні $\varepsilon''/2$. У разі невеликого згасання $\varepsilon_{\max} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$ і півширину обчислюють за відносним згасанням $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$. Частота ω_6 , за якої справджується цей максимум, і півширина кривої $\varepsilon''(\omega)$ дозволяють установити основні параметри ω_0 і Γ осциляторної моделі дисперсії.

Тангенс кута діелектричних втрат у разі резонансної поляризації не є прийнятною характеристикою, оскільки зі зміною знака $\varepsilon'(\omega)$ він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції $\tan \delta$ стає нескінченним, тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії ε описують коефіцієнтом втрат $\varepsilon''(\omega)$. Однак у дослідженні діелектричних втрат за частоти, нижчої від резонансної дисперсії (якщо $\omega \ll \omega_0$), параметр $\tan \delta$ зручний для застосування.

У значення $\tan \delta$ роблять внесок різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляють під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої

частоти діє на розміщені поблизу іони (позитивні й негативні), які зміщуються у протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові у кристалі іони, межі зерен кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі (статичні) деформації ґратки зумовлюють *двофононну* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій – основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами. Однак діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах завдяки різним фонон-фононним взаємодіям, зумовленим ангармонізмом коливань кристалічної ґратки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії й температури можуть переважати *трифононні* або *чотирифононні* процеси.

Трифононні взаємодії виникають у разі «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Зазвичай поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

5.3. Діелектрична спектроскопія

Під *дисперсією* діелектричної проникності розуміють її залежність від частоти електричного поля: $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$. Цей термін запозичено з оптики, де дисперсією називають частотну залежність коефіцієнта заломлення $n = n(\omega)$. Натомість у фізиці твердого тіла дисперсією вважають залежність енергії квазічастинки $E = \hbar\omega$ від квазіімпульсу $p = \hbar k$. В оптичній та інфрачервоній областях спектра $E(p)$ передбачає опис дисперсії хвиль рівняннями вигляду $\omega(k)$, яким виражають залежність фазової швидкості хвилі від частоти, яка відповідає $\varepsilon(\omega)$, тобто частотній залежності діелектричної проникності.

Важливою властивістю діелектричної дисперсії слід уважати виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, які пов’язують частотну залежність дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$:

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2} \Omega d\Omega; \\ \varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_\infty) \Omega}{\Omega^2 - \omega^2} \omega d\Omega.\end{aligned}\tag{5.6}$$

Співвідношення (5.6) дозволяють за відомою частотною залежністю поглинання $\varepsilon''(\Omega)$ обчислити частотну залежність діелектричної проникності $\varepsilon'(\omega)$. Навпаки, за частотною залежністю $\varepsilon'(\Omega)$ аналітично (або числовими методами за допомогою електронно-обчислювальної машини (ЕОМ)) можна визначити частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Для опису явища дисперсії ε співвідношення Крамерса–Кроніга (5.6) мають універсальний характер і дозволяють не лише контролювати експериментальні результати, але й отримати необхідні прогнози про діелектричні втрати. Наприклад, за першим рівнянням (5.6) можна обчислити статичну діелектричну проникність за даними про частотну залежність поглинання:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\Omega)}{\omega^2 - \Omega^2} \Omega d\Omega.$$

Інші комплексні параметри, що описують поширення електромагнітних хвиль у діелектрику і є традиційними для певного частотного діапазону, однозначно визначаються через комплексну величину ε^* . У широкому діапазоні частот і за різними кристалографічними напрямками зазвичай виникають кілька областей дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

Дослідження діелектричних спектрів є одним із важливих фізичних методів вивчення властивостей діелектриків. Частотна залежність ε дає змогу не тільки скласти якісне уявлення про фізичну природу і механізми діелектричної поляризації та втрат у певній речовині, але й розрахувати

кількісні дані про *характеристичні частоти* (Ω_k) і *діелектричні внески* $\Delta\epsilon_k = [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]_k$ цих механізмів поляризації.

Дослідження діелектричних спектрів у температурному інтервалі, тобто $\epsilon^*(\omega, T)$, дозволяє визначити температурну залежність характеристичних частот й інших параметрів різних механізмів поляризації. За певних умов значний інтерес становить також вивчення впливу напруженості електричного поля на властивості діелектрика в області дисперсії ϵ , тобто складного комплексу залежностей $\epsilon^*(\omega, T, E)$.

Щоб ґрунтовно дослідити діелектричний спектр, слід виконати діелектричні вимірювання в досить широкому діапазоні частот: у низькочастотному діапазоні ($10^{-3} \dots 10^8$ Гц); надвисокочастотному ($3 \cdot 10^8 \dots 10^{11}$ Гц); субміліметровому ($10^{11} \dots 10^{12}$ Гц); інфрачервоному ($10^{12} \dots 10^{14}$ Гц). Для таких досліджень використовують різні експериментальні методи й установки.

Дисперсія ϵ характеризується різними параметрами, які визначають за експериментальними даними.

Дисперсійною частотою називають таку частоту, за якої виникає максимум поглинання $\epsilon''(\omega)$.

Ширину спектра визначають за різницею частот, на яких цей максимум знижується вдвічі.

Глибиною дисперсії ϵ можна назвати відносний внесок у величину $\epsilon(0)$ того механізму поляризації, що усувається у процесі дисперсії, тобто параметр $[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]/\epsilon(0)$, де $\epsilon(\infty)$ – високочастотна діелектрична проникність (після закінчення дисперсії).

Математичні закономірності, які описують зміни $\epsilon^*(\omega)$, установлюють відповідно до простих модельних уявлень про фізичні процеси, що відбуваються в діелектриках у змінному синусоїдальному полі. Розрізняють *релаксаційну*, за якої $\partial\epsilon'/\partial\omega < 0$ і ϵ'' має пологий максимум, і *резонансну дисперсію*, коли $\partial\epsilon'/\partial\omega$ змінює знак і ϵ'' має гострий максимум.

Найпростішими рівняннями, які описують ці два види дисперсії, є відповідно рівняння Дебая і Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}; \quad (5.7)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega/\omega_{TO})^2 + i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \quad (5.8)$$

де τ – час релаксації, що залежить від температури $\tau = (2\nu)^{-1} \exp(U/k_B T)$; U – потенціальний бар'єр, який долають заряджені частинки під час теплових стрибків; k_B – стала Больцмана; ν – частота коливань частинок; ω_{TO} – поперечна оптична частота коливань кристалічної ґратки; Γ – відносне згасання осцилятора, $\Gamma = \gamma/\omega_{TO}$; $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ – характеризує діелектричні внески релаксатора або осцилятора.

У разі істотного згасання осцилятора ($\Gamma \gg 1$) рівняння для осцилятора Лоренца (5.8) переходить у рівняння релаксатора Дебая (5.7), в якому $\tau = \Gamma/\omega_{TO}$, тобто осцилятор стає «перегальмованим».

У досить сильних електричних полях проявляються нелінійні властивості будь-якого поляризаційного механізму. Нелінійність виникає тоді, коли сильне електричне поле спричиняє перекидання іонів через потенціальний бар'єр U , тоді як у слабких полях воно здійснюється за рахунок теплових флуктуацій, а електричне поле лише змінює ймовірність перекидань.

Якщо у діелектрику в досліджуваному діапазоні частот немає ні релаксаційної, ні резонансної дисперсії, то $\varepsilon'(\omega)$ залишається сталою величиною, а $\varepsilon''(\omega)$ визначається питомою провідністю σ і знижується з підвищенням частоти:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (5.9)$$

де ε_0 – електрична стала у СІ.

Рівняння (5.9) не є дисперсійним, хоча й описує залежність $\varepsilon^*(\omega)$, оскільки, якщо значення провідності σ не залежить від частоти, то електропровідність не може робити внесок у дійсну частину діелектричної проникності ε' .

Із простих моделей поляризації та електроперенесення заряду можна отримати три основні частотні залежності $\varepsilon^*(\omega)$, що описуються формулами (5.7), (5.8) та (5.9), які не можна чітко встановити експериментальними дослідженнями діелектриків через неминучі похибки вимірювань ε' та ε'' . Окрім того, часто діелектрична проникність і втрати майже не змінюються із частотою в більш широкому діапазоні частот, ніж впливає з формул (5.7) та (5.8). Це означає, що поляризація в реальних діелектриках зумовлює більш пологий, «розмитий» дисперсійний спектр $\varepsilon^*(\omega)$, ніж за розглянутими моделями поляризації. Отже, для опису розмитих діелектричних спектрів теоретичні моделі Дебая і Лоренца, які розкривають відповідно релаксаційний і резонансний спектри $\varepsilon(\omega)$, потребують доопрацювання.

Метою діелектричної спектроскопії є експериментальне виявлення і поділ усіх «внесків» у ε від різних механізмів поляризації.

Діелектричні внески різних механізмів поляризації подано на рис. 5.7.



Рис. 5.7. Класифікація діелектричних внесків різних механізмів поляризації

Як було зазначено у підрозд. 3.3, пружне зміщення електронних орбіталей атомів (іонів, молекул) є загальним і найбільш високочастотним механізмом електричної поляризації, який встигає встановлюватися на всіх частотах, включаючи оптичні (близько 10^{15} Гц), і визначає діелектричну проникність $\epsilon_{\text{опт}}$ (див. рис. 3.5, а). У разі *іонної поляризації* взаємне зміщення катіонних і аніонних підґраток кристалів має резонансну дисперсію в ГЧ-діапазоні частот і зумовлює діелектричний внесок $\epsilon_{\text{ГЧ}}$ (див. рис. 3.5, в). *Дипольна орієнтація* (рис. 5.4, б) – порівняно низькочастотний механізм, що призводить до релаксаційної дисперсії та робить внесок $\epsilon_{\text{дип}}$. Лише ці три механізми поляризації відповідають *мікроскопічній* моделі поляризації, запропонованій Лоренцом.

Макроскопічні механізми поляризації сполук (міграційна поляризація, див. підрозд. 3.2) також призводять до релаксаційної дисперсії, але в діапазоні набагато нижчих частот ($10^{-3} \dots 10^3$ Гц). Більшість низькочастотних і радіочастотних електричних вимірів величини ϵ різних діелектриків і напівпровідників виконують методом знаходження ємності електричного конденсатора на змінній напрузі, а саме за значенням реактивного струму, зумовленого електричним зміщенням частинок матеріалу за заданої електричної напруги. Проте за такого визначення ϵ можуть виникнути такі неоднозначності.

1. У разі впливу електричного поля на *нецентросиметричний* кристал «реактивна» енергія (що повертається у коло) може додатково накопичуватися в механічній формі – у вигляді пружної деформації діелектрика, який є *п'єзоактивним*. Однак метод визначення ϵ за вимірюванням ємності конденсатора не дає можливості відділити реактивний струм, зумовлений механічною деформацією, від реактивного струму, спричиненого власне мікроскопічними механізмами електричної поляризації, тому вводять поняття «електромеханічний внесок» у величину ϵ , який позначають через $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ (див. рис. 3.5, г).

2. У полярному діелектрику (піроелектрику) енергія може обернено накопичуватися в тепловій формі (електрокалоричний ефект). Діелектричний внесок цього механізму можна позначити як $\epsilon_{\text{ЕК}}$.

Ці два ефекти, що не задовольняють визначення ϵ за моделлю Лорентца, зазвичай описують як збільшення діелектричної проникності на значення $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ і $\epsilon_{\text{ЕК}}$ (див. рис. 3.5, *г*). Проте такі діелектричні внески, навіть у разі однієї частоти вимірювань, можуть істотно відрізнятися для досліджуваних зразків діелектриків *різних розмірів*, оскільки $\epsilon_{\text{ЕМ}}$ і $\epsilon_{\text{ЕК}}$ значною мірою залежать від геометричних розмірів і механічних (теплових) умов, у яких перебуває досліджуваний конденсатор, створений п'єзоелектриком або піроелектриком.

3. У багатьох «діелектричних» матеріалах, широко використовуваних в електронній техніці, застосовуються як упорядковані, так і неупорядковані *суміші* діелектриків з напівпровідниками і провідниками. У такому разі вимірювана електрична ємність неоднорідної суміші може виявитися багаторазово збільшеною, що зумовлено збільшенням діелектричної проникності. За певних умов суміш може задовольняти умови поляризації Максвелла–Вагнера з нагромадженням об'ємних або приелектродних електричних зарядів. Описуючи проникність таких неоднорідних матеріалів, зазвичай використовують поняття ефективної діелектричної проникності $\epsilon_{\text{еф}}$.

4. У нелінійних діелектриках (наприклад, у сегнето- і параелектриках) пряма пропорційність значення реактивного струму значенню прикладеної напруги різко порушується, тому й у цьому разі доводиться говорити лише про деяку «ефективну» діелектричну проникність $\epsilon_{\text{еф}}$.

Названі механізми внесків у діелектричну проникність показано на рис. 5.6. Електроіндуковану поляризацію поділено на два класи: діелектричну проникність, зумовлену «класичними» механізмами, що забезпечує «справжню» ϵ , щоб відрізнити її від загальноприйнятого терміна «ефективна проникність».

У разі підвищення ємності досліджуваних конденсаторів з неоднорідними сумішами йдеться лише про «ефективні» параметри $\epsilon_{\text{еф}}$. Для нелінійних діелектриків параметр $\epsilon_{\text{еф}}$ має зовсім іншу природу: в разі нелінійності *усереднюють «миттєві» значення ϵ за період синусоїдальної напруги.*

5.4. Діелектричні параметри неоднорідних діелектриків

Неоднорідним називають діелектрик, який складається з різних за електричними властивостями компонентів. Матеріали електронної техніки та електротехнічні матеріали, зокрема діелектричні, часто є неоднорідними композиційними матеріалами, тобто становлять суміші двох (або більшої кількості) різних речовин – компонентів суміші; наприклад, це пластичні компоненти (основні їх компоненти – сполучний і наповнювач), волокнисті й пористі матеріали. Надзвичайно поширена шарувата ізоляція, виготовлена з різних полімерних плівок. До неоднорідних діелектриків належить також кераміка, яка складається з кристалічної фази, склоподібних прошарків між кристалітами та газових пор (зазвичай небажаних, але неминучих). Однак у техніці надвисоких частот, щоб знизити діелектричну проникність діелектрика, використовують спеціально виготовлені *пористі* неоднорідні діелектрики: пінопласт і пінокераміку.

Розглянемо основні закономірності, які враховують під час розрахунку параметрів суміші заданого складу (передусім діелектричної проникності суміші), а також складу суміші для надання певних властивостей. Уважають, що суміш – *фізична*, тобто її компоненти не вступають один з одним у хімічні реакції. Крім того, з *макроскопічного* погляду, вважають, що зерна, шари компонентів суміші містять величезну кількість молекул. Отже, розмір неоднорідностей більший за «фізично нескінченно малий об'єм» – сферу Лорентца (див. підрозд. 3.5), тому кожний компонент композиту можна описувати значенням ϵ і $\operatorname{tg}\delta$.

Теоретичне дослідження неоднорідних діелектриків передбачає розрахунок ефективної діелектричної проникності $\epsilon_{\text{еф}}$ та ефективного тангенса кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta_{\text{еф}}$ отриманого композиту. Розглядають кілька моделей неоднорідних діелектриків.

Два паралельно з'єднаних діелектрика. Відомі: ϵ_1 і ϵ_2 , $\operatorname{tg}\delta_1$ і $\operatorname{tg}\delta_2$, площа компонентів S_1 і S_2 (рис. 5.8, а). Значення $\epsilon_{\text{еф}}$ і $\operatorname{tg}\delta_{\text{еф}}$ розраховують на основі паралельної схеми заміщення такої композиційної структури, а зна-

чення еквівалентної ємності визначають сумою: $C_e = C_1 + C_2$. Відповідно ефективна діелектрична проникність

$$\varepsilon_{\text{еф}} = \frac{\varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_2 S_2}{S_1 + S_2}. \quad (5.10)$$

Тоді ефективний тангенс кута діелектричних втрат

$$\text{tg} \delta_{\text{еф}} = \frac{C_1 \text{tg} \delta_1 + C_2 \text{tg} \delta_2}{C_1 + C_2}. \quad (5.11)$$

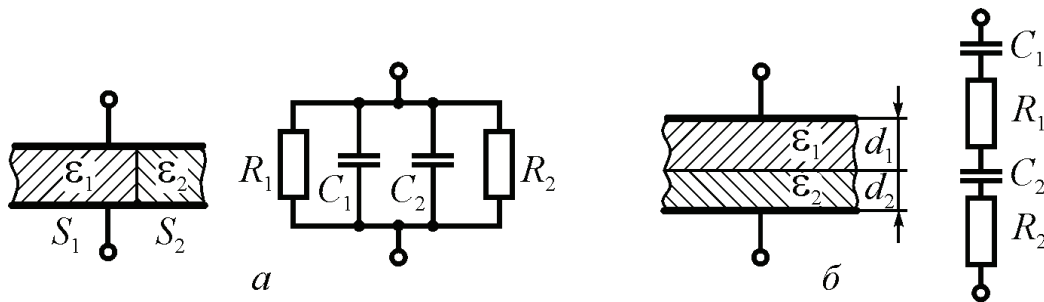


Рис. 5.8. Неоднорідний діелектрик із втратами у вигляді паралельного (а) і послідовного (б) з'єднань різних діелектриків

Довільно розподілені, але паралельно ввімкнені діелектрики.

У неоднорідному діелектрику, що складається з двох компонентів, компоненти можуть бути розподілені довільно, але розміщені так само, як на рис. 5.8, а; також відома відносна концентрація компонент: x_1 і x_2 . Прикладом такої структури є найбільш поширені у техніці п'єзокомпозити – вузькі стовпчики п'єзоелектрика ($\varepsilon_2 \sim 1000$) у полімерній матриці ($\varepsilon_1 \sim 2$), як було показано на рис. 1.31.

Ця модель узагальнює попередню. Ефективна діелектрична проникність

$$\varepsilon_{\text{еф}} = x_1 \varepsilon_1 + x_2 \varepsilon_2, \quad (5.12)$$

а ефективний тангенс кута діелектричних втрат

$$\text{tg} \delta_{\text{еф}} = x_1 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{еф}}} \text{tg} \delta_1 + x_2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_{\text{еф}}} \text{tg} \delta_2. \quad (5.13)$$

Два послідовно ввімкнені діелектричні шари з різними параметрами. Відомі: ε_1 і ε_2 , $\operatorname{tg}\delta_1$ і $\operatorname{tg}\delta_2$, а також товщина шарів d_1 і d_2 ; площі шарів однакові ($S_1 = S_2 = S$) (рис. 5.8, б). У разі незначних діелектричних втрат значення еквівалентної ємності становитиме

$$C_e = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}. \quad (5.14)$$

Відповідно ефективна діелектрична проникність

$$\varepsilon_{\text{еф}} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{d_1 + d_2}{\varepsilon_1 d_1 + \varepsilon_2 d_2}. \quad (5.15)$$

Схема заміщення (рис. 5.8, б) дозволяє знайти і значення діелектричних втрат:

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{еф}} = \frac{C_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2) \operatorname{tg}\delta_1 + C_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) \operatorname{tg}\delta_2}{C_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) + C_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}. \quad (5.16)$$

Припускаючи, що втрати малі ($\operatorname{tg}\delta_1 \ll 1$ і $\operatorname{tg}\delta_2 \ll 1$), як майже завжди є на практиці, формулу (5.16) можна спростити:

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{еф}} = \frac{C_2 \operatorname{tg}\delta_1 + C_1 \operatorname{tg}\delta_2}{C_1 + C_2}. \quad (5.17)$$

Розподілені послідовні шари двох діелектриків. Розглянемо узагальнення, позначивши об'ємну концентрацію першої та другої компонент через x_1 і x_2 . Значення тангенса кута втрат у цьому разі можна знайти за формулою (5.16):

$$\operatorname{tg}\delta_{\text{еф}} = \frac{\varepsilon_1 x_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) \operatorname{tg}\delta_2 + \varepsilon_2 x_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2) \operatorname{tg}\delta_1}{\varepsilon_1 x_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) + \varepsilon_2 x_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}.$$

Тоді ефективну діелектричну проникність розраховують за виразом

$$\varepsilon_{\text{еф}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_{\text{еф}}) [\varepsilon_2 x_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) + \varepsilon_1 x_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)]},$$

який у разі малих діелектричних втрат спрощується:

$$\varepsilon_{\text{еф}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 x_1 + \varepsilon_1 x_2}. \quad (5.18)$$

Статистичні суміші (довільний розподіл неоднорідностей). Хоча за певних умов значення ефективної діелектричної проникності композиційних діелектриків і можна розраховувати за формулами, отриманими з використанням найпростіших моделей, здебільшого композиційні діелек-

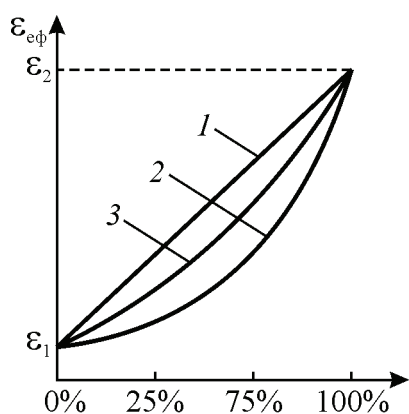


Рис. 5.9. Залежність $\varepsilon_{\text{еф}}$ від об'ємного вмісту суміші:

1 – паралельна схема (рис. 5.8, а); 2 – послідовна схема (рис. 5.8, б); 3 – статистична суміш

трики становлять хаотичні (статистичні) суміші, в яких зерна компонентів розміщені у просторі невпорядковано, хаотично. У цьому разі схеми заміщення (рис. 5.7, а та б) неприйнятні, а отже, недоцільно застосовувати формули (5.12) і (5.15), виведені на основі цих схем. Істинне значення ефективної діелектричної проникності $\varepsilon_{\text{еф}}$ статистичної суміші має бути між значеннями, отриманими за формулами (5.12) і (5.15). Це положення, яке називають нерівностями Вінера проілюстроване на графіках (рис. 5.9), де $\varepsilon_{\text{еф}}$ – ефективна діелектрична проникність суміші; ε_i – діелектричні проникності компонен-

тів суміші; x_i – об'ємні концентрації компонентів у суміші:

$$\left\{ \sum \frac{x_i}{\varepsilon_i} \right\}^{-1} \leq \varepsilon_{\text{еф}} \leq \sum x_i \varepsilon_i. \quad (5.19)$$

Для розрахунку діелектричної проникності статистичних сумішей запропоновано велику кількість формул, які ґрунтуються на різних теоретичних засадах і експериментальних даних, фізичних властивостях сумішей і методах розрахунку $\varepsilon_{\text{еф}}$ та $\text{tg} \delta_{\text{еф}}$, але всі вони є наближеними. Збіг результатів теоретичного розрахунку й експериментальних даних зазвичай тим кращий, чим менше різняться параметри компонентів.

Найбільш широко застосовують зручну для розрахунків формулу Ліхтенекера або логарифмічний закон змішування двох компонентів:

$$\lg \varepsilon_{\text{еф}} = x_1 \lg \varepsilon_1 + x_2 \lg \varepsilon_2. \quad (5.20)$$

Якщо формулу (5.20) застосувати до *комплексної діелектричної проникності* $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - i\varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, то можна показати її справедливості і для тангенса кута втрат:

$$\lg(\operatorname{tg} \delta_{\text{еф}}) = x_1 \lg(\operatorname{tg} \delta_1) + x_2 \lg(\operatorname{tg} \delta_2). \quad (5.21)$$

Зазвичай відомі діелектрична проникність і втрати (ε_1 і ε_2 , $\operatorname{tg} \delta_1$ і $\operatorname{tg} \delta_2$), а також об'ємна концентрація компонентів (x_1 і x_2), потрібно визначити $\varepsilon_{\text{еф}}$ та $\operatorname{tg} \delta_{\text{еф}}$ суміші. Однак іноді завдання ставлять інакше: знайти ε і $\operatorname{tg} \delta$ одного з компонентів за заданими параметрами суміші й другого компонента.

Варто зауважити, що формули для розрахунків провідності $\sigma_{\text{еф}}$ і магнітної проникності $\mu_{\text{еф}}$ сумішей аналогічні формулі (5.20).

Для **матричної суміші**, в якій деякий «основний», суцільний діелектрик із проникністю ε_0 містить «зважені» частинки домішки з проникністю $\varepsilon_{\text{дом}}$, використовують формулу Максвелла–Вагнера:

$$\varepsilon_{\text{еф}} = \varepsilon_0 \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{дом}} + 2y(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{дом}})}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{дом}} - y(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{дом}})}, \quad (5.22)$$

де y – відносна об'ємна концентрація домішкового компонента. На підставі формули (5.22) (припускаючи, що вона справедлива для ε^*) можна також розрахувати діелектричні втрати матричної суміші.

Узагальнення

1. Діелектричні втрати – це та частина електричної енергії, яка переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовують такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg} \delta$, коефіцієнт втрат $\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$ і питому потужність втрат p .

2. Частотна і температурна залежності діелектричних втрат визначаються особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію

електричної енергії в діелектрику. Основними з цих механізмів вважають провідність і запізнювання теплової поляризації.

3. Частотну залежність діелектричного поглинання доцільно описувати комплексною діелектричною проникністю $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Запізнювання поляризації приводить до зниження ϵ' і частотного максимуму втрат ϵ'' . У разі теплової поляризації частотна залежність ϵ^* характеризується релаксаційним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

4. Дисперсія діелектричної проникності – взаємозумовлена зміна дійсної та уявної частин ϵ^* у разі зміни частоти. Основною властивістю дисперсії $\epsilon^*(\omega)$ є виконання співвідношень Крамерса–Кроніга, які мають задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння.

5. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай виникає кілька ділянок дисперсії $\epsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*.

6. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ϵ' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $\partial\epsilon'/\partial\omega < 0$). Розмиті релаксаційні спектри можна описати різними емпіричними формулами, а також моделлю нормально розподілених релаксаторів.

7. Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $\partial\epsilon'/\partial\omega > 0$. Розширення резонансного спектра може спричинятися як зростанням згасання модельного осцилятора (що описує дисперсію), так і розподілом осциляторів у діапазоні частот.

8. Технічні діелектрики здебільшого неоднорідні – це низькочастотна ізоляція, виготовлена з різних полімерних плівок, а також кераміка і різні композити. Розрахувати ефективну діелектричну проникність $\epsilon_{\text{еф}}$ та ефективний тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta_{\text{еф}}$ можна на основі різних моделей.

Контрольні запитання

1. Що характеризують діелектричні втрати?
2. Назвіть три основні параметри, що описують діелектричні втрати.
3. Які основні механізми діелектричних втрат?
4. Як математично і графічно описують діелектричні втрати від провідності?
5. Як математично і графічно описують діелектричні втрати від релаксаційної поляризації?
6. Як математично і графічно описують діелектричні втрати від резонансної поляризації?
7. Охарактеризуйте діелектричний спектр.
8. Назвіть відмінності між «істинною» та «ефективною» діелектричною проникністю.
9. Порівняйте моделі «паралельно» та «послідовно» вимкнених компонентів неоднорідних діелектриків.
10. Опишіть характеристики статистичних і матричних сумішей.

6. ЕЛЕКТРОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИКІВ

До механічних властивостей, що відображають *внутрішні зв'язки* між молекулами й атомами речовини, належать переважно пружність, міцність, твердість і в'язкість. Оскільки деталі, виготовлені з діелектриків, у процесі експлуатації піддаються впливу механічних навантажень, то найбільш важливого значення для практики набувають механічна міцність цих матеріалів і їх пружність – здатність деформуватися під дією механічного напруження.

Механічні властивості твердих тіл характеризують їх реакцію на прикладене навантаження. Відомості про механічні властивості діелектриків важливі для розуміння природи сил їх хімічного зв'язку, для вивчення теплових характеристик твердих тіл, для застосування діелектриків як конструкційних матеріалів. Наприклад, *міцність* характеризує такий обсяг механічного напруження, який призводить до руйнування твердого тіла. Однак до руйнування для твердих тіл характерна *пружність* – здатність повністю відновлювати форму після усунення прикладеного до них зовнішнього навантаження. Якщо ж зовнішня діюча сила досить велика, то перед руйнуванням зазвичай спостерігається *пластичність*, коли форма твердого тіла змінюється не миттєво, а з певною швидкістю (руйнування відбувається на кінцевій стадії пластичного деформування).

Для конструкційних матеріалів, окрім основних, розглядають такі механічні характеристики: твердість, механічну втому, радіаційну стійкість та ін. Варто зауважити, що для певних діелектриків (скло, керамічних матеріалів, багатьох пластмас тощо) границя міцності під час стиснення набагато вища, ніж у разі розтягання і згинання. Крім того, багато діелектриків, які мають порівняно високу міцність до статичних навантажень, легко руйнуються в результаті динамічних навантажень, тобто під дією раптово доданих зусиль вони стають *крихкими*. Оскільки прості види механічних навантажень (розтягальних і згинальних) вивчають у фізиці та механіці, розглянемо лише ті механічні властивості, які важливі передусім для *електромеханічних ефектів*.

Механічні властивості, особливо *пружні*, визначають практичне використання кристалів у електроніці (п'єзoeлектроніці, акустoeлектроніці, акустooптиці тощо). Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, обмежившись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частоти, меншої за 10^{12} Гц, але набагато вищої від частот експлуатації звичайних пристроїв електроніки (до 10^{11} Гц).

Деформування твердого діелектрика змінює взаємне розміщення атомів, унаслідок чого в ньому виникають сили, які намагаються повернути тіло до вихідного положення. Сили, що виникають у деформованому тілі, називають внутрішніми, а значення цих сил, розраховані на одиницю площі, – *напруженнями*. Якщо внутрішні сили та відносні деформації, які виникають під дією зовнішніх сил, швидко спадають до нуля у разі усунення зовнішніх сил, то це *ідеально пружне тіло*. Для ідеально пружних тіл справедливий закон Гука: відносні деформації є пропорційними до механічних напружень, а їх поведінка у процесі деформації не залежить від швидкості деформації. Для запису закону Гука у твердих тілах необхідно ввести поняття тензорів напружень та деформації.

6.1. Тензор механічних напружень

Розглянемо моделі пружної поведінки твердого діелектрика, припускаючи, що напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги. У теорії пружності вивчають явища, що відбуваються з виникненням механічних напружень у деформованих тілах, а міжатомні сили розглядають як близькодійні. Сили, що діють на певну частину тіла з боку інших частин, передаються безпосередньо через поверхню тіла. Такі сили пропорційні площині поверхні тіла, а їх значення, віднесені до одиниці поверхні площини, називають *напруженням*, яке вважають *однорідним*, якщо сили, які діють на поверхню елемента певної форми та орієнтації, не залежать від становища обраного елемента в тілі, і *неоднорідним* – якщо вказана умова не виконується.

Оскільки тверді діелектрики бувають почасти анізотропними, то механічні напруження залежать від відповідного напрямку в кристалах, тому вводять уявлення про *тензор механічних напружень* для структур різної розмірності (рис. 6.1).

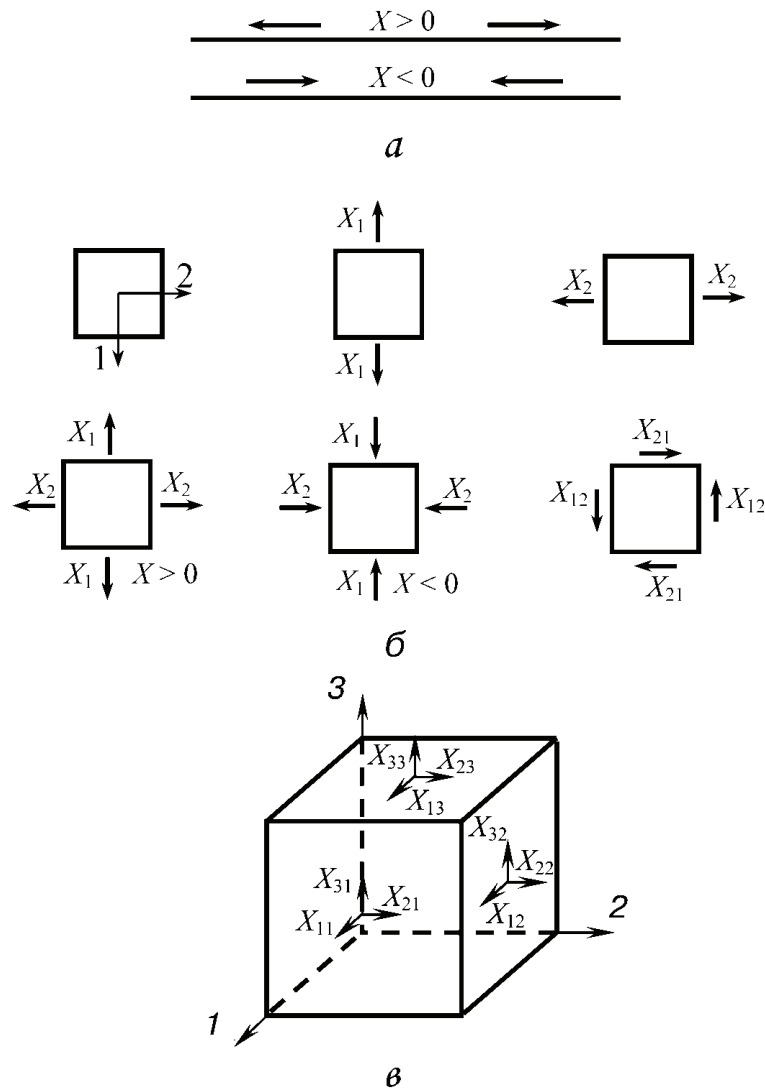


Рис. 6.1. Однорідні механічні напруження у твердому тілі:
 a – одновимірна модель; b – двовимірна модель; c – тривимірна модель

Спочатку доцільно розглянути **одновимірну структуру**, потім двовимірну і, нарешті, тривимірну. Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 6.1, a . Механічне напруження – не вектор, тому його позначено *парою* стрілок, однакових за розміром і протилежних за напрямком. Механічне напруження, на відміну від вектора-сили, не спону-

кає до механічного руху (стрижень залишається нерухомим), а прагне або розтягнути стрижень ($X > 0$), або стиснути його ($X < 0$). Однак одиниця виміру одновимірного напруження пов'язана з одиницею сили: $X = \text{Н/м}^2$ (ньютон).

Одновимірною модель – це не тільки ідеалізація, використана для спрощення розгляду. Сучасні активні діелектричні матеріали часто застосовують її у вигляді «квазіодновимірних» протяжних маленьких кристаліків-кристалітів. Застосовувані в техніці п'єзоелектричні *композити* часто містять орієнтовані п'єзоелектричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, одновимірний розгляд напруження має не тільки теоретичне, але і практичне значення, оскільки, як бачимо з рис. 6.1, *а*, задавати механічні напруження у цьому разі просто.

У *двовимірному* кристалі характер напружень більш складний. Напруження *стиснення-розтягання* на рис. 6.1, *б* показано як незалежні – вздовж двох взаємно перпендикулярних осей (у загальному випадку напруження стиснення-розтягання можна розкласти на компоненти по цих осях). Окрім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили X_{12} і X_{21} . З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазідвовимірного» кристала не відбувається) впливає рівність: $X_{12} = X_{21}$.

У площинній (*планарній*) моделі одиниця механічних напружень залишається $[X] = \text{Н/м}^2$. Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного об'єкта, важливий не лише для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленням про реальні п'єзоелектричні (чи піроелектричні) елементи – *плівки*. П'єзоелектричні плівки застосовують для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах та у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях*. П'єзоелектричні плівки отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (зазвичай на силіцій, захищений оксидом силіцію) за досить високих температур. У результаті цього плівки, охолоджені до робочих температур, стають *механічно напруженими*, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються; попри це, їх широко застосовують в *акустоелектроніці*.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (*тривимірні*) діелектричні кристали й текстури, механічне напруження в яких теж визначається силою, прикладеною до одиночної площі, й має розмірність $[X] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$ (паскаль). Теоретичний розгляд передбачає, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала), і їх компоненти (сили, які діють на протилежні грані куба) зрівноважують одна одну.

У твердому тілі виокремлюється одиничний куб з ребрами, паралельними до осей координат (рис. 6.1, в). Припустімо, напруження у ньому є однорідними і всі частини тіла перебувають у стані статичної рівноваги, тоді зовнішні напруження (що діють з боку зовнішніх частин куба через кожну грань куба) передаватимуться в його внутрішню частину. Ці напруження можна розкласти на три компоненти.

Нормальні компоненти механічних напружень, які позначають *однаковими індексами* (X_{11} , X_{22} , X_{33}), діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. На протилежні грані діють такі самі напруження (на рис. 6.1, в їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу X_{33} прагне розтягнути куб уздовж осі 3, то й на протилежну грань куба діє таке напруження $|X_{33}|$, яке напрямлене протилежно і зрівноважує X_{33} , як показано на рис. 6.1, в.

Окрім напружень, напрямлених по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, напрямлені по дотичній до граней розглянутого куба, зокрема X_{13} і X_{23} на верхній грані куба (рис. 6.1, в), X_{31} і X_{21} на передній грані та X_{12} і X_{32} на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважено, щоб не виникали обертальні моменти (за умовами моделі). Такі компоненти механічних напружень утворюють **тензор другого рангу** X_{mn} (як і тензор діелектричної проникності). Однак цей тензор за своєю фізичною суттю відрізняється від тензорів ϵ_{mn} , μ_{mn} і σ_{mn} , структура яких *узгоджується із внутрішньою симетрією кристала*. Тензори діелектричної та магнітної проникності, як і тензор електропровідності, називають *матеріальними*, тоді як тензор механічних напружень – *польовим*, який фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то $X_{mn} = X_{nm}$, тобто тензор напружень можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор ε_{mn} , цей тензор характеризується поверхнею другого порядку:

$$X_{11} x^2 + X_{22} y^2 + X_{33} z^2 = 1,$$

де X_{11} , X_{22} і X_{33} – компоненти матриці, зведеної до діагонального вигляду. Однак залежно від знаків X_{mn} ця поверхня може бути не лише еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперболоїдом, тоді як характеристичні поверхні матеріальних тензорів ε_{mn} , μ_{mn} та σ_{mn} – завжди еліпсоїди.

Розглянемо важливі й прості приклади (рис. 6.2) за умови, що всі компоненти тензора X_{ij} зведено до головних осей:

– *лінійно-напружений стан* (одноосьове напруження), матрицю якого зображено на рис. 6.2, а (див. також розтягання однорідного стрижня на рис. 6.1, а);

– *площинно-напружений стан* (двоосьове напруження) – на рис. 6.2, б;

– *об’ємно-напружений стан* (тривісне напруження) – на рис. 6.2, в;

$$\left\| \begin{array}{ccc} \tilde{X}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\|$$

$$\left\| \begin{array}{ccc} \tilde{X}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{X}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\|$$

$$\left\| \begin{array}{ccc} \tilde{X}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{X}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{X}_{33} \end{array} \right\|$$

$$\left\| \begin{array}{ccc} 0 & X_{12} & 0 \\ X_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\|$$

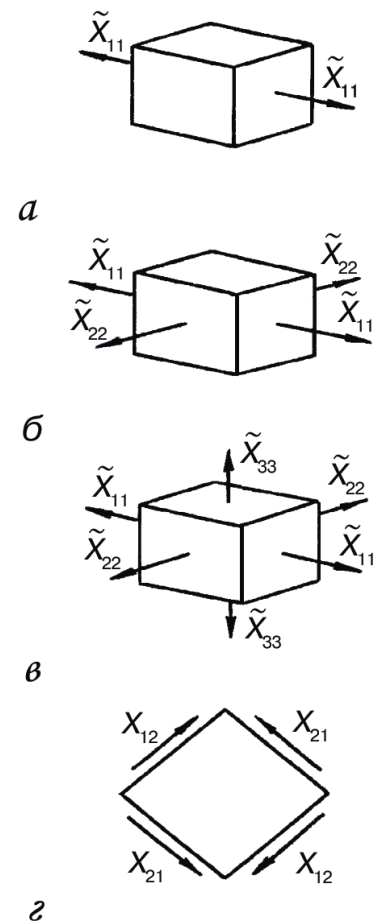


Рис. 6.2. Матричний запис тензора напруженості з геометричними показниками компонентів

– напруження чистого зсуву – на рис. 6.2, *г* (вісь зсуву перпендикулярна до площини).

Приклад і відповідна матриця *гідростатичного тиску*, за якого $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск, аналогічні рис. 6.2, *в*, але напрямки X_{mn} у разі гідростатичного впливу протилежні показаним й усі компоненти напруження однакові.

6.2. Тензор механічних деформацій

Деформація твердого тіла – це зміна розміщення його атомів, що призводить до зміни розмірів і форми твердого тіла. Деформації можуть виникати в результаті дії *механічних сил* та *полів* – електричних (електрострикція), магнітних (магнітострикція) або термічних (термострикція).

Деформацію називають *пружною*, якщо вона повністю зникає після усунення навантаження, що її спричиняє; якщо ж вона не зникає – то *пластичною*. Видами деформації твердих тіл є розтяг (стиск), зсув, зріз, згин і кручення, причому основними з них, до яких *можна звести решту*, є лінійний розтяг (або стиск) та простий зсув. Простим зсувом називають таку деформацію, коли всі шари твердого тіла, які є паралельними до вибраної площини, не викривлюючись та не змінюючи своїх розмірів, зміщуються паралельно один одному.

Під дією механічних напружень відбувається *механічна деформація*, розгляд якої доцільно почати з *одновимірної моделі* (рис. 6.3). На пружному стрижні OB обирають початок координат O , відрізок OA завдовжки a й малий відрізок AB завдовжки Δa . Коли на стрижень діє механічне напруження, він однорідно розтягується (рис. 6.3). Відрізок OA набуває нової довжини $a + u$, а малий відрізок Δa – збільшення Δu . *Відносну деформацію* в будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$\chi = \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta a} = \frac{du}{da};$$

$$\Delta a \rightarrow 0.$$

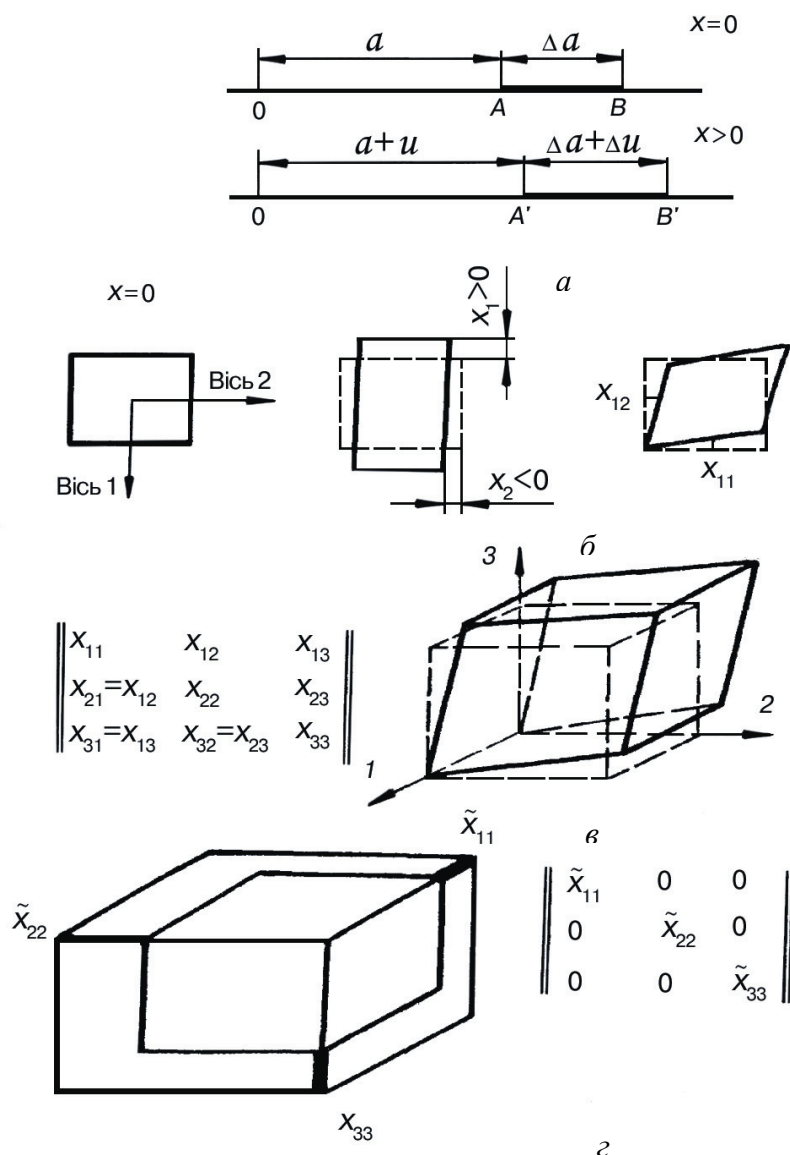


Рис. 6.3. Однорідні механічні деформації у твердому тілі:
 a – одновимірна модель; b – двовимірна; c – тривимірна модель; d – матриця x_{mn}

Отже, *деформація безрозмірна*. У деяких кристалах зі збільшенням напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень $x \sim 10^{-2} \dots 10^{-1}$. У п'єзоелектриках під дією електричного поля, що збільшується до розмірів поля електричного пробоя, деформація набуває значень $x \sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$.

В одновимірній моделі *лінійна деформація* може бути як деформацією розтягання $x > 0$, так і деформацією стиснення $x < 0$.

У *двовимірній* моделі (рис. 6.3, b), яку застосовують, наприклад, для дослідження *плівкових* мікроелектронних приладів, як і в лінійній, передбача-

ють, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні – паралельними, тобто однаково подовжуються (або коротшають). З розглянутої плоскої моделі видно, що, крім *лінійної* (наприклад, x_1 і x_2), можлива й *кутова* деформація: x_{12} і x_{21} . Компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу x_{mn} , де $m, n = 1, 2, 3$. Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

симетрична відносно головної діагоналі ($x_{12} = x_{21}$). Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, тоді як компоненти x_{11} і x_{22} – деформацію *стиснення-розтягання*.

Загальний випадок – **тривимірна деформація** (рис. 6.3, в) – найбільш значуща для вивчення електромеханічних властивостей діелектриків (п'єзоефекту). Тензор x_{mn} , так само як і тензор механічних напружень, є симетричним відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора x_{mn} ($m = n$) означають деформацію *розтягання-стиснення*, тоді як недіагональні члени тензора x_{mn} ($m \neq n$) характеризують різні *зсувні* деформації.

Аналогічно тензору напружень симетричний тензор x_{mn} можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка в разі додатних коефіцієнтів x_{mn} є еліпсоїдом. Зведену до головної діагоналі матрицю x_{mn} і відповідний їй елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, показано на рис. 6.3, а, де головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямкам в елементарній ділянці кристала.

За *пружних деформацій* існує лінійна залежність між відносною деформацією x і механічним напруженням X . Така лінійність зберігається лише до певного значення $x_{пр}$, яке називають границею пропорційності, а у

разі подальшого збільшення напружень лінійність порушується у зв'язку з появою *непружних деформацій* і нових станів речовини.

Якщо під час деформацій виникають необоротні явища у кристалах, то це означає, що деформація **пластична**, оскільки після усунення навантаження тіло не відновлює повністю своєї форми, тобто зберігається залишкова деформація. Пластична деформація не підпорядковується закону Гука. Пояснити пластичну деформацію можна, пов'язавши її з ковзанням або зміщенням окремих частин кристалічної ґратки у певних площинах, при цьому геометрична координата атомів залишається незмінною, оскільки зміщення відбувається на ціле число міжатомних відстаней. Експериментально доведено, що для монокристалів, побудованих з атомів лише одного елемента, ковзання найлегше відбувається вздовж напрямків найбільшої лінійної густини по площинах із найбільшою міжплощинною відстанню.

Граничні випадки ідеально пружного та ідеально в'язкого тіла є дуже спрощеними. У реальних твердих тілах напруження не можуть існувати нескінченно довго та спадати миттєво (з усуненням зовнішніх сил), оскільки, деформуючись, структура тіл безперервно та складним чином змінюється з певною швидкістю, яка залежить від природи речовини. З огляду на це всі реальні тверді тіла за довільної деформації характеризуються певною мірою пластичними властивостями. На практиці тіла вважають пружними, якщо зовнішні напруження не перевищують деякого граничного значення $x_{\text{пр}}$, тобто коли деформації є незначними ($x < 1\%$). Тільки за цієї умови з достатньою точністю реалізується лінійна залежність між деформацією та напруженнями.

6.3. Пружні жорсткість і піддатливість

Прикладені ззовні механічні напруження X пружно й оборотно змінюють форму кристала – відбувається його деформація x . За невеликої деформації виконується лінійна залежність

$$x = sX,$$

де s – *пружна піддатливість*. Це співвідношення називають законом Гука, який полягає у тому, що деформація x збільшується (або зменшується) пря-

мо пропорційно прикладеному механічному напруженню X . Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді

$$X = cx,$$

де c – *пружна жорсткість*, названа також *модулем Юнга*.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження – Н/м², то така сама одиниця зберігається і для пружної жорсткості: $[c] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$ (паскаль). Пружну піддатливість визначають відповідно як $s = \text{Па}^{-1}$. Для c і X іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар = 10⁸ Па, 1 дин/см² = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто використовують *гігапаскаль* (ГПа), що дорівнює 10⁹ Па.

Оскільки x_{mn} та X_{mn} – тензори другого рангу, то в анізотропних кристалах або текстурах кожна з дев'яти компонент деформацій x_{kp} може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження X_{kp} :

$$x_{mn} = s_{mnkp} X_{kp}.$$

У тензорному поданні x_{mn} мають на увазі дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів, перше з них таке:

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} + \\ + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної піддатливості, як і тензор пружної жорсткості, є *тензором четвертого рангу* та має $3^4 = 81$ компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому і тензор напружень, і тензор деформацій *симетричні* та містять навіть у загальному випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно до цього тензори s_{mnkp} і c_{mnkp} симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnkp} = s_{kpmn} = s_{mnpk} = s_{nmkp}.$$

Отже, ці тензори містять не більше, ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, тензор, що складається із $6 \cdot 6 = 36$ компонент, теж *симет-*

ричний відносно головної діагоналі відповідної матриці, тому кожен кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних піддатливості й жорсткості.

Щоб скоротити запис рівняння, його компоненти виражають не у вигляді тензора s_{mnp} , де $m, n, k, p = 1, 2, 3$, а в матричній формі s_{ij} , де $i, j = 1, 2, \dots, 6$. Спосіб переходу від одного запису до іншого та загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Заміна тензорних індексів на матричні

Тензорні індекси m, n або k, p	11	22	33	23 32	31 13	12 21
Матричні індекси i або j	1	2	3	4	5	6

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (зокрема тензора пружної піддатливості):

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}}{|c_{ij}|},$$

де Δc_{ij} – мінор цієї матриці без i -го рядка та j -го стовпця (табл. 6.2); $|c_{ij}|$ – визначник матриці.

Пружні властивості кристалів істотно залежать від їх симетрії, причому з підвищенням симетрії кристалів значно скорочується кількість незалежних компонентів тензорів коефіцієнтів пружності.

Крім компонент тензорів пружних піддатливості й жорсткості, у процесі досліджень і практичного застосування п'єзоефекту зна-

Таблиця 6.2

Таблиця матричних компонент пружної жорсткості

Напруженість	Деформації					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
X_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
X_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
X_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
X_4	c_{41}	c_{42}	c_{43}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
X_5	c_{51}	c_{52}	c_{53}	c_{54}	c_{55}	c_{56}
X_6	c_{61}	c_{62}	c_{63}	c_{64}	c_{65}	c_{66}

чущими є деякі *інші пружні параметри кристалів*, які можна обчислити за допомогою відомих c_{ij} або s_{ij} .

Густину пружної енергії W деформованого (або напруженого) кристала визначають з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами X за деформації x ($dW = Xdx$), після інтегрування якого отримують

$$W = -\frac{1}{2}xX.$$

Залежно від певного завдання та використання закону Гука у двох формах: $x = sX$ або $X = cx$, отримують рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{\text{пр}} = \frac{1}{2}cx^2 = \frac{1}{2}sX^2.$$

Об'ємна стисливість $\langle s \rangle$ – це значущий параметр для оцінювання властивостей твердих тіл, наприклад п'єзоелектриків, для їх застосування як випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стисливість характеризує залежність відносної зміни об'єму ΔV кристала під дією всебічного (гідростатичного) тиску p : $\Delta V = -ps$. Параметр $\langle s \rangle$ утворюється як інваріант тензора пружної піддатливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}).$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стисливість

$$\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

Залежність стисливості від довжини іонного зв'язку для кубічних кристалів лужних галоїдів зображено на рис. 6.4. Найвищу стисливість мають кристали з довгими слабкими зв'язками.

Об'ємний модуль K , який вводять як параметр, обернений стисливості, можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$. Об'ємний модуль пружності характеризує здатність матеріалу чинити опір зміні його об'єму. Модуль об'ємного стиснення K характеризує здатність об'єкта змінювати свій об'єм (що не

супроводжується зміною форми) під впливом усебічного нормально на-
 прямованого напруження, однакового в усіх напрямках (таке виникає, на-
 приклад, в умовах гідроста-
 тичного тиску). Модуль K до-
 рівнює відношенню значення
 об'ємного напруження до зна-
 чення відносного об'ємного
 стиснення. Слід зауважити, що
 модуль об'ємної пружності
 нев'язкої рідини відмінний від
 нуля, а для нестисливої ріди-
 ни – нескінченний.

Для характеристики пруж-
 них властивостей матеріалу
 часто використовують **коефі-
 цієнт Пуассона ν** . Під дією
 прикладення до твердого тіла
 розтяжного зусилля воно по-
 чинає позовжньо *розтягуватися*, при цьому поперечний переріз матеріа-
 лу здебільшого *зменшується*.

Коефіцієнт Пуассона показує, як саме змінюється поперечний переріз
 деформованого тіла у разі його розтягання (або стиснення), значення яко-
 го дорівнює відношенню відносного поперечного перерізу стиснення e'
 (у разі одностороннього розтягання) до відносного подовження e , тобто
 $\nu = |e'|/e$.

Для абсолютно крихкого матеріалу коефіцієнт Пуассона дорівнює нулю,
 а для абсолютно пружного матеріалу – 0,6; для більшості сталей – близько
 0,3, для гуми – 0,6. (Вимірюється ν у відносних одиницях: мм/мм, м/м.)

Примітка. Деякі матеріали (переважно полімерні), що мають від'ємний коефіцієнт Пу-
 ассона, називають *ауксетиками*, в них у разі прикладання розтягального зусилля поперечний
 переріз тіла збільшується.

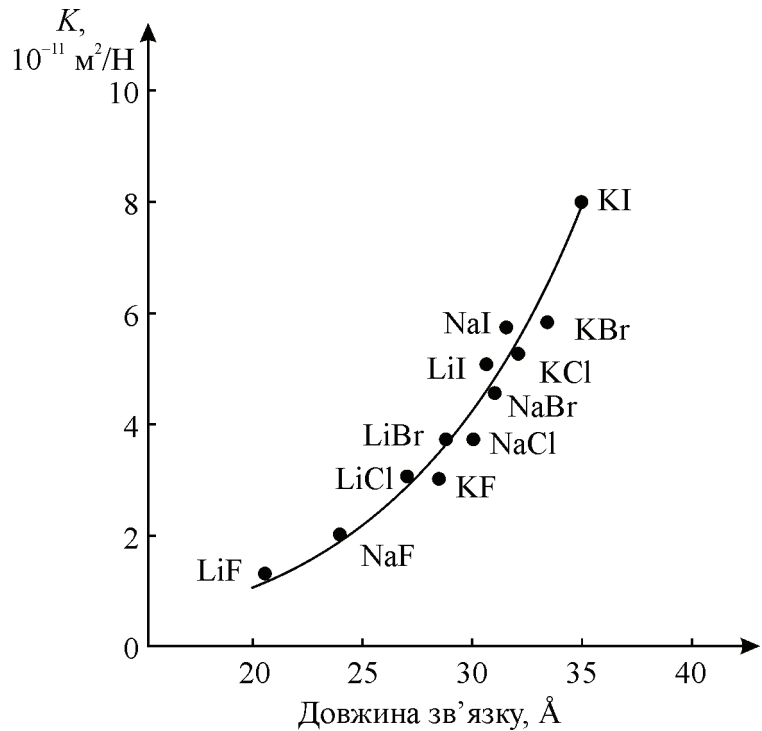


Рис. 6.4. Стисливість кристалів галогенідів лужних металів як функція довжини зв'язку

Пружні властивості кристалів можна розглянути не лише в макроскопічному наближенні, але й у межах мікроскопічної теорії, яка враховує атомну будову кристалічної ґратки та взаємодію між атомами. У наближенні, за яким сили взаємодії між атомами є центральними (тобто діють уздовж ліній, які з'єднують центри атомів), а всі атоми ґратки є центрами симетрії, отримують додаткові співвідношення між коефіцієнтами жорсткості c_{ij} :

$$c_{23} = c_{44}; c_{13} = c_{55}; c_{12} = c_{66}; c_{14} = c_{56}; c_{25} = c_{46}; c_{36} = c_{46},$$

що зменшують на шість кількість незалежних компонент пружної жорсткості, їх називають *співвідношеннями Коші*.

Для високосиметричних кристалів та ізотропних твердих тіл використовують й інші характеристики пружності:

модуль зміщення, або модуль жорсткості (який позначають як G або μ), характеризує напружений стан чистого зміщення, тобто здатність матеріалу чинити опір зміні форми в умовах збереження його об'єму. Модуль зміщення характеризує відношення напруги зміщення до деформації зміщення як зміну прямого кута між площинами, за якими діють дотичні напруження, прикладені до двох взаємно ортогональних площин. Модуль зміщення є однією зі складових явища в'язкості;

модуль Юнга E характеризує опір матеріалу розтягання (або стисненню) під час пружної деформації, або властивість об'єкта деформуватися вздовж осі під дією сили *вздовж цієї осі*; визначається як відношення напруження до подовження. Для кубічних кристалів E дорівнює кожній із трьох перших діагональних компонент пружної жорсткості, що є однаковими: $E = c_{11} = c_{22} = c_{33}$. Часто модуль Юнга, який характеризує *здатність чинити опір* деформації розтягання (або стиснення), називають **модулем пружності**. У нев'язких середовищах не виникає зсувного напруження, тому зсувний модуль, а отже і модулі Юнга, завжди дорівнюють нулю.

Для однорідного ізотропного тіла, наприклад дрібнозернистого полікристала з неупорядкованою орієнтацією зерен (тіло не має текстури), модулі пружності й коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках. За цієї умови величини E , G , K та ν пов'язані співвідношеннями

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}; \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)},$$

отже, лише дві з цих величин є незалежними, так що пружні властивості у разі ізотропного тіла можна визначити лише двома пружними сталими. До таких параметрів належать **сталі Ламе** λ і μ , які залежать лише від властивостей матеріалу і зручні для досліджень у теорії пружності, коли напруження виражені через деформації. Сталі Ламе пов'язані з різними модулями пружності формулами:

$$\mu = G; \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = K - \frac{2G}{3},$$

де E – модуль Юнга (модуль поздовжньої пружності); ν – коефіцієнт Пуассона; K – модуль об'ємного стиснення; G – модуль зміщення. Сталі Ламе обчислюють за отриманими експериментальним способом значеннями модулів пружності за допомогою залежностей.

Отже, гомогенні та ізотропні тверді матеріали, що характеризуються лінійними пружними властивостями, повністю описуються двома модулями пружності, які становлять пару будь-яких модулів. Якщо відома пара модулів пружності, то решту модулів отримують за допомогою розрахунків.

Лише для ізотропного пружного тіла кількість незалежних пружних сталих обмежується двома. Однак багато кристалів, наприклад п'єзоелектрики, анізотропні. У граничному випадку кількість пружних модулів анізотропного тіла, позбавленого будь-якої симетрії відносно пружних властивостей, становить 21, а за наявності симетрії у твердому тілі їх кількість зменшується. Наприклад, пружні властивості кристалів моноклінної системи визначають 13 модулів пружності, ромбічної системи – 9 і т. д.

6.4. Пружні хвилі у діелектричних кристалах

У зв'язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації раніше було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описано на основі моделі осциля-

тора, параметром якої є маса m , пов'язана з пружною силою F_x , що залежить від зміщення $F_x = -cx$:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв'язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлено пружним зв'язком атомів, тому плоску хвилю, що поширюється вздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом

$$x = x_0 \exp [i(\omega t - Kx)],$$

де ω – колова частота, $\omega = 2\pi/T$ (T – період коливань); K – хвильове число, $K = 2\pi/\lambda$ (λ – довжина хвилі); ω_0 – частота осцилятора, $\omega_0 = \sqrt{c/m}$.

З табл. 6.4 випливає, що для кристалів кубічної сингонії є лише три основні компоненти пружної жорсткості: c_{11} , c_{12} та c_{44} . Наприклад, для типового металу – міді $c_{11} = 17 \cdot 10^{10}$ Н/м², $c_{12} = 12 \cdot 10^{10}$ Н/м² і $c_{44} = 7,5 \cdot 10^{10}$ Н/м², а для типового напівпровідника кремнію $c_{11} = 17 \cdot 10^{10}$ Н/м², $c_{12} = 6,5 \cdot 10^{10}$ Н/м² і $c_{44} = 8 \cdot 10^{10}$ Н/м². Для кубічних кристалів коефіцієнт c_{44} має прямий фізичний зміст: він є мірою опору кристала до його деформацій, зумовлених напруженням, прикладеним у площині (100) у напрямку [010]. Коефіцієнти c_{11} та

Таблиця 6.4

**Матриця пружної жорсткості
для кристала кубічної симетрії**

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
X_1	c_{11}	c_{12}	c_{12}	0	0	0
X_2	c_{12}	c_{11}	c_{12}	0	0	0
X_3	c_{12}	c_{12}	c_{11}	0	0	0
X_4	0	0	0	c_{44}	0	0
X_5	0	0	0	0	c_{44}	0
X_6	0	0	0	0	0	c_{44}

c_{12} не мають такого прямого фізичного змісту, тому на практиці використовують їх лінійні комбінації, які мають певний фізичний зміст:

$(c_{11} + 2c_{12})/3 = K$ та $(c_{11} - c_{12})/2 = G$, де K – об'ємний модуль (обернений стисливості $\langle s \rangle$), тобто об'ємна пружність, що є мірою опору деформації, спричиненої гідростатичним тиском; G – міра опору до деформації, зумовленої сколювальним напруженням, прикладеним у площині (110) у напрямку [110].

Пружні хвилі можна описати у наближенні пружного континуума. Розглянемо коливання елементарного об'єму, взятого всередині кристала у вигляді куба $\Delta x \Delta y \Delta z$ (рис. 6.4, а), маса якого дорівнює добутку його об'єму на густину: $m = \rho \Delta V = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$. Прискорення d^2x/dt^2 , що відповідає моделі осцилятора, залежить від другої похідної за часом – від компоненти деформації x_1 : dx_1^2/dt^2 (для спрощення розглядають коливання тільки вздовж одного напрямку – по осі x).

Пружну силу F_x (компоненту сили вздовж осі x) можна розраховувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох гранях куба: $X_1(x)$ і $X_1(x + \Delta x)$. Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = \frac{\partial X}{\partial x} \Delta x.$$

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помноженій на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = \left[\frac{\partial X}{\partial x} \Delta x \right] \Delta y \Delta z.$$

Інші сили ($\partial X_2/\partial y$ і $\partial X_3/\partial z$) також діють у розглянутому елементарному кубі в напрямку зміщення x_1 і зумовлені змінами всередині елементарного об'єму напружень X_2 і X_3 (на рис. 6.5 цих компонент сил не показано). Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій: x_2 та x_3 .

Підставляючи результати в рівняння осцилятора, отримують зведене рівняння

$$\rho \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial X_1}{\partial x} + \frac{\partial X_2}{\partial y} + \frac{\partial X_3}{\partial z},$$

розв'язки якого залежать від конкретної симетрії певного кристала або текстури, оскільки їх визначають

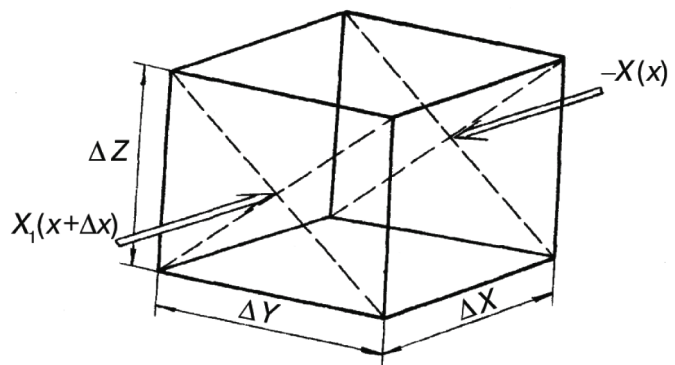


Рис. 6.5. Динаміка пружних хвиль

набором компонент матриці c_{mn} (табл. 6.2). Для порівняно простого варіанта центросиметричного кубічного кристала (не п'єзоелектрика) у разі поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі x (тобто вздовж осі $[100]$), коли напрямок пружних зміщень збігається з хвильовим вектором K ,

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

отримаємо таке дисперсійне співвідношення:

$$\omega^2 \rho = c_{11} K^2; \quad \omega = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho K}}.$$

На відміну від аналогічного дискретного «атомного ланцюжка», де закон дисперсії має вигляд $\omega(K)$: $\omega = 2\sqrt{c/m} \sin(Ka/2)$, у наближенні пружного континуума, коли дискретність структури не враховують, просторової дисперсії не відбувається: швидкість пружних хвиль не залежить від частоти. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напрямку $[100]$ у кубічних кристалах залежить лише від щільності кристала та однієї з компонент пружної жорсткості:

$$v_{LA[100]} = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}.$$

Таким самим простим стає для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації x_2 або x_3 перпендикулярна до напрямку поширення хвилі:

$$v_{TA[100]} = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор напрямлений уздовж осей $[100]$ і $[111]$, то розв'язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п'єзоелектриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора c_{ij} .

Таким чином, в однорідному пружному середовищі можуть перебувати два типи *об'ємних хвиль*: поздовжні хвилі, в яких частинки зміщуються

у напрямку поширення хвилі, й поперечні, в яких частинки зміщуються у площинах, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі. Поздовжні та поперечні хвилі – це об’ємні власні коливання пружного середовища. Об’ємні хвилі використовуються у п’єзoeлектроніці як у режимі біжучих хвиль, так і в резонансних пристроях.

Окрім об’ємних хвиль, у пружному середовищі можуть бути **поверхневі акустичні хвилі** (ПАХ), які використовують в акустoeлектроніці, поширюються вздовж вільної поверхні твердого тіла або межі твердого тіла з іншими середовищами і згасають, віддаляючись від меж (рис. 6.6).

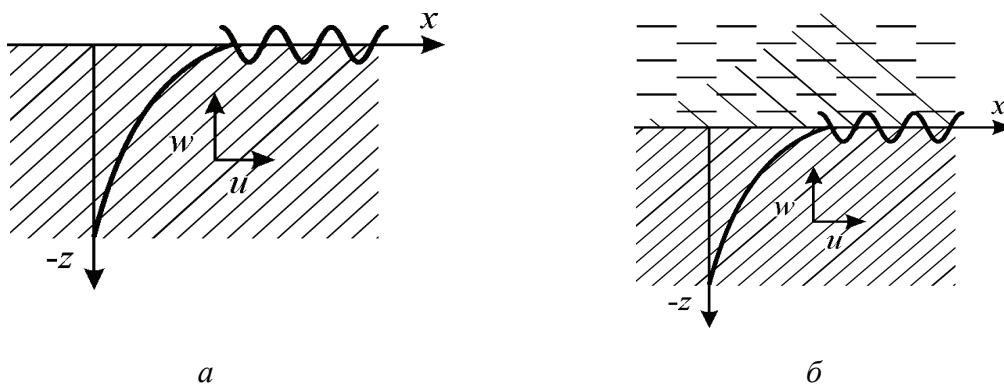


Рис. 6.6. Поверхнева хвиля Релея:

а – на вільній межі твердого тіла; *б* – на межі твердого тіла і рідини

Поверхневі хвилі бувають двох типів: з *вертикальною поляризацією*, коли вектор коливального зміщення частинок середовища міститься у площині, перпендикулярній до межі твердого тіла з іншими середовищами, і з *горизонтальною поляризацією*, коли вектор зміщення частинок середовища є паралельним межі твердого тіла з іншими середовищами, але перпендикулярним до напрямку поширення хвилі.

До окремих варіантів поверхневих хвиль можна віднести такі:

1. Хвилі Релея, що поширюються вздовж межі пружного півпростору з вакуумом (або з досить розрідженим газовим середовищем). Фазова швидкість хвиль Релея $v_R \approx 0,9v_T$, де v_T – фазова швидкість плоскої поперечної хвилі. Фазова швидкість таких хвиль напрямлена паралельно поверхні, а частинки середовища, які коливаються біля неї, мають як поперечну (перпендикулярну до поверхні), так і поздовжню складові вектора

зміщення. Ці частинки під час коливань описують еліптичні траєкторії у площині, перпендикулярній до поверхні (сагітальної), і проходять через напрямок фазової швидкості.

Амплітуди поздовжніх і поперечних коливань знижуються в міру віддалення від поверхні вглиб середовища за експоненціальним законом з різними коефіцієнтами згасання (рис. 6.6, а), у результаті чого з поширенням хвилі еліпс деформується, і поляризація далеко від поверхні може стати лінійною. Проникнення хвилі Релея у глибину звукопровідника становить величину, яка приблизно дорівнює довжині поверхневої хвилі. Якщо хвиля Релея збуджена у п'єзоелектрику, то як усередині нього, так і над його поверхнею у вакуумі виникатиме *повільна хвиля електричного поля*, зумовлена прямим п'єзоефектом.

2. Згасаючі хвилі релєївського типу, що з'являються на межі твердого тіла з рідиною. Природно, що в ненапруженій *рідині* не можуть існувати пружні поверхневі хвилі, але виникають на частотах ультразвукового діапазону в реальній рідині поверхневі хвилі, для яких визначальними є не пружні сили, а *поверхневий натяг* (капілярні хвилі). Якщо ж із рідиною межує тверде тіло, і швидкість звуку $\nu_{зв}$ у рідині менша за швидкість звуку у твердому тілі (це справедливо майже для всіх реальних середовищ), то на межі твердого тіла та рідини можливе поширення згасаючої хвилі релєївського типу, яка безперервно випромінює енергію в рідину, утворюючи в ній неоднорідну хвилю, що відбивається від межі двох середовищ. Фа-

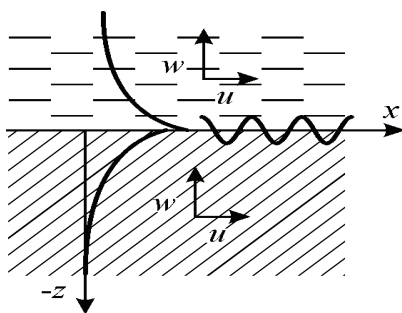


Рис. 6.7. Незгасаюча поверхнева хвиля Релея на межі твердого тіла і рідини

зова швидкість згасаючої хвилі Релея майже дорівнює $\nu_{зв}$, а коефіцієнт її згасання на довжині хвилі становить близько 0,1, так що на шляху в 10 довжин хвиль хвиля згасає приблизно в e разів. У твердому тілі розподіл по глибині зміщень і напружень у такій хвилі подібний до розподілу в релєївській хвилі.

3. Незгасаючі хвилі з вертикальною поляризацією, що поширюються по межі рідини і твердого тіла (рис. 6.7). Швидкість звуку в рідині

менша за швидкість звуку в твердому тілі, тому незгасаюча хвиля у твердому тілі існує поряд із згасаючою і поширюється вздовж межі середовищ із фазовою швидкістю, меншою за швидкість $v_{\text{рід}}$ хвилі у рідині та швидкості поздовжніх v_L і поперечних v_T хвиль у твердому тілі.

Незгасаюча хвиля як хвиля з вертикальною поляризацією має зовсім іншу структуру та швидкість, ніж релеївська, оскільки складається зі слабонеоднорідної хвилі у рідині, амплітуда якої повільно спадає у разі віддалення від межі, двох сильнонеоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої та поперечної). Завдяки цьому енергія хвилі й рух частинок локалізовані переважно в рідині, а не у твердому тілі. На практиці такий тип хвилі використовують рідко.

4. Хвилі Стоунлі, що поширюються вздовж плоскої межі двох твердих середовищ, модулі пружності й щільності яких майже не різняться (рис. 6.8). Хвиля Стоунлі складається із двох релеївських хвиль (по одній у кожному середовищі). Фазова швидкість хвиль Стоунлі менша від швидкості поздовжніх v_L і поперечних v_T хвиль в обох граничних середовищах. Вертикальна й горизонтальна компоненти зміщень у кожному середовищі зменшуються з віддаленням від межі так, що енергія хвилі зосереджується у двох граничних шарах товщиною, яка дорівнює довжині хвилі.

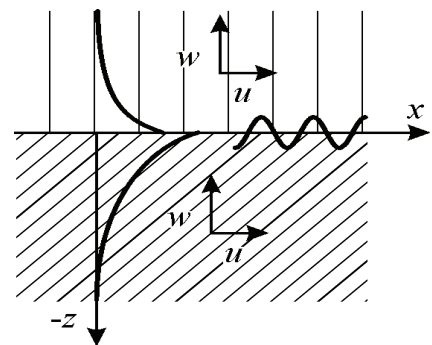


Рис. 6.8. Поверхнева хвиля Стоунлі на межі двох твердих тіл

5. Хвилі Лява – поверхневі хвилі з горизонтальною поляризацією, які можуть поширюватися в шаруватій структурі: «пружний шар на пружному півпросторі» (рис. 6.9). Це хвилі суто поперечні, їх фазова швидкість лежить у межах між фазовими швидкостями поперечних хвиль у шарі й півпросторі.

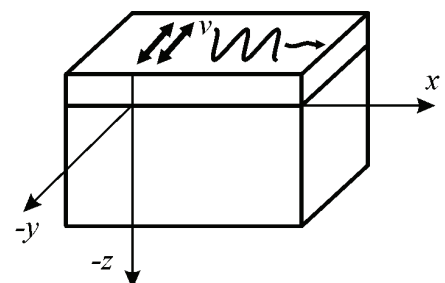


Рис. 6.9. Поверхнева хвиля Лява на межі «твердий півпростір–твердий шар»

Хвилі Лява поширюються з дисперсією; за малої товщини шару їх фазова швидкість прямує до швидкості v_T у півпросторі. У загальному

випадку рух хвилі може бути таким, що енергія хвилі перерозподілятиметься між твердим півпростором і шарами, а фазова швидкість залежатиме від частоти й товщини шарів.

На межах **анізотропних кристалів** виникають ті самі типи поверхневих акустичних хвиль, що і в ізотропних твердих тілах, але рух частинок у хвилях ускладнюється. Так, на деяких площинах кристалів, що мають п'єзоелектричні властивості, хвилі Лява, як і хвилі Релея, можуть *перебувати на вільній поверхні* (без додаткового шару на поверхні). Ці хвилі називають *електрозвуковими*. Поряд зі звичайними хвилями Релея в деяких орієнтаціях кристалів уздовж вільної межі поширюється згасаюча хвиля, яка випромінює енергію вглиб кристала (псевдорелеївська хвиля). Нарешті, у п'єзонапівпровідниковому кристалі можлива **взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності**, що призводить до посилення цих хвиль.

В анізотропних пружних середовищах структура і властивості релеївських хвиль залежать від типу анізотропії та напрямку поширення хвиль. Ці хвилі можуть поширюватися не тільки по площині, але й по криволінійній вільній поверхні твердого тіла, при цьому змінюються їх швидкість, розподіл зміщень і напружень із глибиною, а також спектр допустимих частот, який із безперервного може стати дискретним, як, наприклад, у разі релеївської хвилі на поверхні сфери.

Ультра- й гіперзвукові поверхневі хвилі широко використовують у техніці для всебічного неруйнівного контролю поверхні та поверхневого шару досліджуваного зразка (дефектоскопія). Якщо поверхня твердого зразка вільна, то застосовують звичайні релеївські хвилі, а якщо досліджуваний зразок контактує з рідиною, з іншим твердим тілом або твердим шаром, то релеївські хвилі замінюються іншим відповідним типом поверхневих акустичних хвиль. Гіперзвукові релеївські хвилі (на частотах $10^8 \dots 10^{10}$ Гц) широко використовують в акустoeлектроніці для створення перетворювачів електричних сигналів, ультра- та гіперзвукових ліній затримки, підсилювачів електромагнітних коливань і систем для обробки інформації, а також у сенсорних дисплеях із поверхневими акустичними хвилями.

6.5. П'єзоелектричний ефект

П'єзоелектричний ефект відкрили П'єр і Жак Кюрі 1880 року, а вперше застосував у техніці П. Ланжевєн 1920 року, створивши ультразвуковий перетворювач для передавання і приймання інформації у воді, який став прообразом сучасних ультразвукових випромінювачів, які використовують для навігації у підводних човнах, виявлення косяків риб і в інших цілях. Дещо пізніше У. Кеді розробив п'єзоелектричні фільтри для застосування у телефонії.

Натепер сфера практичного застосування приладів і пристроїв, що використовують у своїх конструкціях п'єзоефект, постійно розширюється. Такі вироби, як годинники, фотоапарати, мобільні телефони, телевізори, комп'ютери та п'єзозапальнички стали предметами повсякденного побуту. Важко назвати всі електронні пристрої, робота яких неможлива без використання п'єзоелементів, – це, наприклад, випромінювачі та антени у гідроакустиці, стабілізатори частоти у комп'ютерах, радіотехнічних пристроях і еталонах часу, електричні фільтри та лінії затримки в радіо- й телефонному зв'язку, датчики для вимірювання прискорень, рівня вібрації, акустичної емісії для неруйнівного контролю, п'єзотрансформатори та п'єзодвигуни, медична ультразвукова томографія і медичні інструменти різного призначення тощо.

П'єзоелектричні матеріали охоплюють об'ємну кераміку, керамічні тонкі плівки, багатошарову кераміку, монокристали, полімери та керамічно-полімерні композити. В останні роки велику кількість різноманітних п'єзоелектричних плівкових матеріалів розробили і випробовують для використання у різних мікросистемах і мікроелектронних компонентах. Виявлено, що плівкові та об'ємні п'єзоелементи вигідно застосовувати у надвисокочастотних пристроях. Нова релаксорно-сегнетоелектрична кераміка і кристали мають надзвичайно високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії, що становить інтерес, зокрема, для медичних пристроїв візуалізації та спеціальних приводів промислового неруйнівного контролю.

В електричному полі в діелектриках виникають різні електромеханічні ефекти, за яких «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають механічні напруження. Фізична причина таких електромеханічних ефектів полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля, оскільки електричну поляризацію неодмінно супроводжують механічні ефекти. Характер залежності електроіндукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика.

У діелектриках із *центросиметричною* структурою знак індукованої електричним полем деформації не залежить від електричної полярності прикладеного поля E (ефект є квадратичним, тобто індукована полем деформація x пропорційна E^2). Цей ефект, названий електрострикцією, характерний для всіх діелектриків без винятку. Зазвичай у напрямку прикладеного поля відбувається механічне розтягання, а у перпендикулярному до поля напрямку – стиснення. Отже, центросиметричний діелектрик частково перетворює електричну енергію у механічну (але не навпаки). Для більшості діелектриків ефект електрострикції дуже малий, але натеper знайдено такі діелектрики (сегнетоелектрики-релаксори з розмитим фазовим переходом), у яких виникає *гігантська електрострикція*, яку використовують у технічних приладах.

У діелектриках *нецентросиметричної* структури, крім електрострикції, виникає *п'єзоелектричний* електромеханічний ефект. Можна припустити, що причина появи цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанною деформацією (без зовнішнього впливу). В разі прикладеного ззовні електричного поля виникає *лінійна по полю деформація*, коли знак індукованої полем механічної деформації x змінюється на протилежний, якщо змінюється електрична полярність E . Крім того, п'єзоелектричний ефект, на відміну від електрострикції, є *оберненим*, тобто у діелектриках, в яких він виникає, прикладене ззовні механічне

напруження, у свою чергу, спричиняє електричну поляризацію. Отже, п'єзоелектрик здатний перетворювати механічну енергію в електричну або навпаки.

Прямий п'єзоелектричний ефект полягає у тому, що під дією механічного напруження X або зумовленої механічним напруженням пружної деформації x у нецентросиметричних діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. 6.10, а, б, в).

Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то й поляризація проявляється у вигляді *механічно індукованих електричних зарядів*, що виникають на поверхні деформованого п'єзоелектрика. Густина цих зарядів описують за п'єзоіндукованою поляризованістю P , а напрям вектора поляризованості обирають від позначки «-» до позначки «+», як показано на рис. 6.10, б, в. Поляризація пропорційна електричній індукції D .

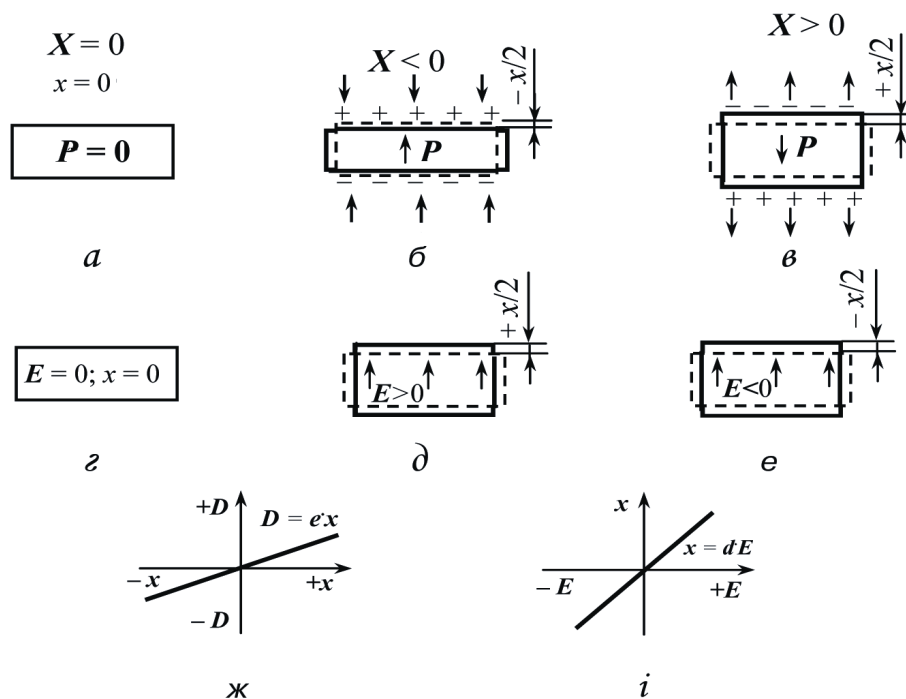


Рис. 6.10. Схеми прямого (б, в, ж) та оберненого (г, е, и) п'єзоелектричних ефектів

Якщо зовнішніх механічних впливів немає ($X = 0$, $x = 0$), то на поверхні п'єзоелектрика вільних зарядів не виникає, тобто п'єзоелектрик не поляризований (рис. 6.10, а), а поляризованим він стає в результаті «позитивної»

деформації розтягання ($x > 0$) або «негативної» деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знака механічного впливу, наприклад коли стиснення (рис. 6.10, б) замінюється розтяганням (рис. 6.10, в), зумовлює зміну знака електричної поляризованості P . У разі прямого п'єзоефекту значення поляризованості прямо пропорційне величині деформації, як показано на рис. 6.10, ж:

$$P = ex,$$

де коефіцієнт e – це п'єзомодуль деформації. Отже, п'єзоефект становить *лінійний* (непарний) електромеханічний ефект.

Обернений п'єзоелектричний ефект виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. 6.10, д, е), а знак електрично індукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу (рис. 6.10, і). Значення деформації п'єзоелектрика *лінійно* змінюється зі зміною значення поля: $x = dE$, де d – п'єзомодуль. Ця ознака п'єзоефекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки відрізняє *обернений п'єзоефект* від електрострикції, за якої деформація діелектрика, зумовлена електричним полем, характеризується квадратичною (*парною*) залежністю від значення цього поля: $x = RE^2$. Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака E . Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто є винятково електромеханічною.

У разі прямого п'єзоефекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика саме через наявність у його структурі центра симетрії, а відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок, тому електрострикція не має оберненого ефекту. Для виникнення п'єзоефекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, а явище електрострикції не обмежується симетрією.

Однак зазвичай ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не лише у технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострик-

ції рідко перевищує 10^{-7}). Лише останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають гігантську електрострикцію та відносну деформацію у зовнішньому електричному полі $10^{-4} \dots 10^{-3}$ (приблизно таку саму, як і деформація у найкращих п'єзоелектриках). Електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Таким чином, п'єзоелектрика та електрострикція – це близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. *Механічний* вплив на діелектрики зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких із них – у п'єзоелектриках (*прямий п'єзоефект*), а *електричний* вплив, навпаки, у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію*, яка зазвичай мала. За певних умов (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції, виникає *обернений п'єзоефект*, який за своїм обсягом набагато перевищує електрострикцію, тому її можна не враховувати.

Отже, п'єзоефект характеризує електромеханічні властивості *деяких* діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрямки). П'єзоефект виникає (і його часто застосовують) також у *текстурах* – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами» та у п'єзоелектричних *компози-тах*, що складаються з різних (п'єзоелектричних і неп'єзоелектричних) матеріалів.

До *електромеханічних* параметрів кристалів і текстур належать п'єзомодулі, коефіцієнт електромеханічного зв'язку, а також п'єзоелектрична (механічна й електрична) добротність, яка свідчить про втрати енергії в п'єзоелектричних перетворювачах. За цими параметрами, відповідно до технічного застосування п'єзоефекту, для різних п'єзоматеріалів розраховують «коефіцієнти якості», за якими порівнюють властивості різних п'єзоелектриків й обирають найбільш доцільні для певного використання.

Граничні умови. Прямий та обернений ефекти описуються різними лінійними співвідношеннями – залежно від поєднання певних *граничних умов*, відповідно до яких використовують або досліджують п'єзоелектрик.

Під час розгляду тензора діелектричної проникності відзначено, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п'єзоелектриків, істотно впливають на їх діелектричні властивості, так само як електричні умови (граничні) – на механічні (здебільшого пружні) властивості п'єзоелектриків.

Розглянемо ідеалізовані граничні електричні й механічні умови, в яких може перебувати п'єзоелектрик.

1. Якщо $E = 0$, п'єзоелектрик *електрично вільний*, тобто вся його поверхня екіпотенціальна. Оскільки електрична індукція $D = \epsilon_0 E + P$, то для електрично вільного п'єзоелектрика $D = P$. Наприклад, п'єзоелектричний датчик з опором, що становить кілька тераомів, під'єднано до підсилювача з опором, який дорівнює десяткам кілоомів, тобто п'єзоелектрик можна вважати короткозамкненим ($E = 0$), а змінна у часі механічно індукована поляризація індукує електричний струм, який генерує п'єзодатчик – *джерело струму*.

Так само під час *динамічних* випробувань *п'єзоелементів* кристал або п'єзотекстура є електрично вільними, наприклад, для акустичних хвиль з *поперечною* п'єзоактивністю. Під час *статичних* досліджень реалізувати умову $E = 0$ можна повною металізацією досліджуваного п'єзоелектрика, що на практиці виконують за рахунок закорочення електродів, під'єднаних до п'єзоелектрика.

У разі мікроскопічної моделі – динаміки коливань кристалічної ґратки – умова $E = 0$ виконується для поперечної оптичної моди коливань TE (динамічні властивості одновимірного кристала розглянуто у підрозд. 3.3).

2. Якщо $D = 0$, п'єзоелектрик *електрично «затиснений»*. Під час статичних досліджень реалізація цієї умови потребує вкрай малої електропровідності п'єзоелектрика, тоді п'єзоелектрична поляризація P *компенсується* індукованим механічно електричним полем: $\epsilon_0 E = -P$ (в електрично розімкненому кристалі $D = \epsilon_0 E + P = 0$).

На практиці у подібному режимі працює, наприклад, п'єзоелектрична запальничка. Завдяки прямому п'єзоефекту стиснення генерує поляризацію і виникає велике електричне поле $E = (1/\epsilon_0) P$, що й призводить до електричного пробоя повітря та іскри.

У разі *динамічного* макроскопічного збудження п'єзоефекту умова $D = 0$ виконується, зокрема, для акустичних хвиль із *поздовжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань із $D = 0$ розглянуто на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди LO .

3. Якщо $X = 0$, то це *механічно вільний* стан п'єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулю. Під час *статичних* досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши вільну деформацію досліджуваного п'єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м'який поролон, що не перешкоджає деформаціям).

У *динаміці* умову $X = 0$ виконують так само обережно, а п'єзоелектрик досліджують за частот, *нижчих від частоти п'єзорезонансу*. Досить наближенням до виконання умови механічно вільного кристала є дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4. Якщо $x = 0$, п'єзоелектрик *механічно «затиснений»*. Теоретично для виконання цієї умови у статичі п'єзоелектрик має бути оточеним «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні.

На практиці механічне затиснення реалізується *динамічним методом* за допомогою високочастотних досліджень, за яких вимірювання виконують на частотах, що набагато перевищують частоту власних електро-механічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям перешкоджає власна інерція п'єзоелектрика, тому умову $x = 0$ виконати під час експерименту не складно.

Наведені граничні умови ідеалізовані, й наблизитися до їх виконання можна тільки у разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей певного кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (вони частково затиснені та частково вільні; не короткозамкнені й не розімкнені, а навантажені на задане значення імпедансу). Проте для вивчення п'єзоефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

Прямий п'єзоелектричний ефект. Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзоефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \quad (6.1)$$

де P_m – компоненти вектора поляризованості (тензор першого рангу); X_{nk} – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень; d_{mnk} – п'єзоелектричний модуль, тензор третього рангу.

Зі співвідношення (6.1) випливає розмірність п'єзомодуля $d = P/X$, яка з огляду на те, що $P = \text{Кл/м}^2$ та $X = \text{Н/м}^2$, набуває вигляду $d = \text{Кл/Н}$.

Компоненти d_{mnk} належать до *тензора третього рангу*, індексами n і k у виразі (6.1) позначено підсумовування. З повного запису рівняння (6.1) бачимо, що для кристалів найнижчої симетрії тензор d_{mnk} міг би мати 27 компонент. Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження $X_{mn} = X_{nm}$ тензор п'єзомодулів є симетричним за двома останніми індексами ($d_{mnp} = d_{mpn}$), унаслідок чого кількість *незалежних компонент* тензора п'єзомодуля знижується до 18.

Доцільно використовувати зручніший *скорочений матричний запис* тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі було подано тензори четвертого рангу (пружної жорсткості й піддатливості, розд. 7). У цьому разі перший індекс у d_{mnp} залишається незмінним, перебігаючи значення $m = 1, 2, 3$, і тільки два другі індекси n і p , що також перебігають значення 1, 2 і 3, перетворюються на один індекс $i = 1, 2, \dots, 6$ за правилом, наведеним у підрозд. 2.2. У матричному записі рівняння прямого п'єзоефекту набуває такого вигляду:

$$P_m = d_{mi} X_i, \quad (6.2)$$

або

	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{31}	X_{32}	X_{33}
P_1	d_{111}	d_{112}	d_{113}	d_{121}	d_{122}	d_{123}	d_{131}	d_{132}	d_{133}
P_2	d_{211}	d_{212}	d_{213}	d_{221}	d_{222}	d_{223}	d_{231}	d_{232}	d_{233}
P_3	d_{311}	d_{312}	d_{313}	d_{321}	d_{322}	d_{323}	d_{331}	d_{332}	d_{333}

або скорочено

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

У правій частині рівнянь (6.2) тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми, а кількість незалежних п'єзомодулів для низькосиметричних кристалів не 27, а 18.

Кожна з таких компонент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження X_i і поляризованістю P_m , що виникла під дією цієї компоненти, тобто чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці.

Наприклад, компоненти п'єзомодуля кварцу SiO_2 такі:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому } \begin{cases} d_{11} = -d_{12}; \\ d_{25} = -d_{14}; \\ d_{26} = -2d_{11}. \end{cases}$$

Як бачимо, з 18 можливих компонент п'єзомодуля кварцу в певній (головній) установці кристалу залишаються незалежними тільки 2 компоненти.

Незалежних компонент п'єзомодуля титанату барію BaTiO_3 лише 3:

$$d_{mj} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому } \begin{cases} d_{24} = d_{15}; \\ d_{32} = d_{31}. \end{cases}$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків, мають такий вигляд:

– для кристала сегнетової солі (СС) у температурному інтервалі $t = (-18 \dots +24)^\circ\text{C}$:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix};$$

– для кристалів дигідрофосфату калію (KDP) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} 000d_{14} & 0 & 0 \\ 000 & 0 & d_{25} & 0 \\ 000 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ при цьому } d_{25} = d_{14}.$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна розрізняти за значенням та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі $d_{14} = -1,34 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н і $d_{36} = 20 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові), тобто обрана одиниця виміру п'єзомодуля велика. З огляду на це на практиці зручніше застосовувати одиницю *пікокулон на ньютон* (пКл/Н), де $1 \text{ пКл} = 10^{-12} \text{ Кл}$, тоді у титанаті барію $d_{33} = 150 \text{ пКл/Н}$; $d_{31} = 70 \text{ пКл/Н}$; $d_{15} = 250 \text{ пКл/Н}$, причому $d_{24} = d_{25}$ і $d_{32} = d_{31}$.

Виокремимо з рівняння (6.2) тільки компоненти поляризації вздовж осі l :

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \quad (6.3)$$

Для кварцу компонента $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$, тому що рівняння (6.3) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження X_1 характеризує напруження стиснення або розтягання вздовж осі l (рис. 6.11, a).

Отже, п'єзомодуль d_{11} характеризує **поздовжній п'єзоефект** (який іноді називають *L-ефектом* (*longitudinal*)), тобто поляризованість виникає вздовж того самого напрямку, в якому діє механічне напруження.

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти d_{22} та d_{33} , що характеризують поздовжній п'єзоефект уздовж осей 2 і 3 відповідно. Якщо індекси в матричному записі п'єзомодуля d однакові, то вони описують один із трьох можливих поздовжніх п'єзоефектів. Однак у кристалах кварцу *L-ефект* виникає лише вздовж осі l , а в титанаті барію – тільки вздовж осі 3.

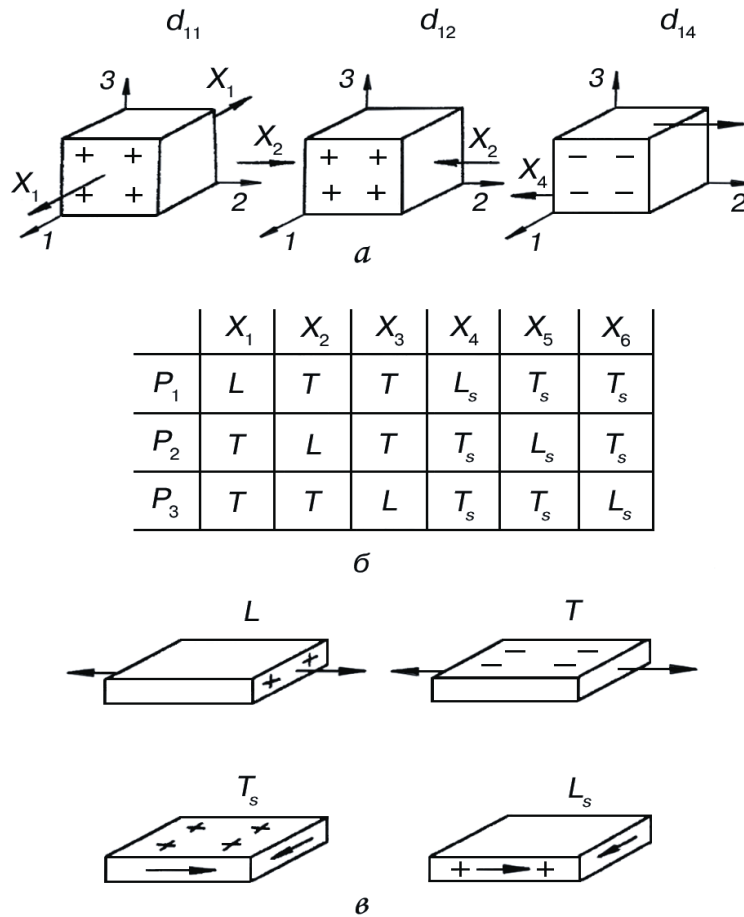


Рис. 6.11. Геометричні моделі поздовжнього (а); поперечного (б); зсувного (в) п'єзоелектричних ефектів

П'єзомодуль d_{12} (рис. 6.11, а) характеризує **поперечний п'єзоефект** або *T-ефект (transversal)*. Справді, пружне напруження прикладене вздовж осі 2, а п'єзоефект з'являється вздовж осі 1, перпендикулярної до осі 2. Зміст поперечних п'єзомодулів мають також коефіцієнти d_{13} , d_{21} , d_{31} і d_{32} , що є компонентами матриці d_{mi} (рис. 6.11, б), які свідчать про появу поляризації вздовж однієї з осей (1, 2 або 3) під впливом напружень розтягання-стиснення вздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п'єзомодулів *L-* і *S-ефектів* показано на рис. 6.11, б (вони містяться у лівій частині матриці).

На прикладі п'єзомодуля d_{14} (рис. 6.11, а) бачимо, що п'єзоелектрична поляризація може виникати не лише від напруження стиснення-розтягання, але й під впливом напружень зміщення. **Зсувний п'єзоефект** виникає і використовується у кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у криста-

лах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі: d_{14} , d_{25} і d_{26} . Фізичний зміст d_{14} подано на рис. 6.11, а, де зображена пара сил, прикладена вздовж осі 2, індукує поляризацію вздовж осі 1. У кварці $d_{14} = d_{123} + d_{132}$ ($d_{123} = d_{132}$), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти напруження зміщення $X_{23} = X_{32}$.

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі d_{15} і d_{24} , а у кристалах KDP – тільки зсувний модуль d_{36} . Як розрізняти зсувні п'єзоефекти двох типів – поздовжній L_s та поперечний T_s зсуви – показано на рис. 6.11, в. Зазначимо, що L_s -ефект відповідає модулям d_{14} , d_{25} та d_{36} і характеризуються тим, що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зміщення і перпендикулярний до площини зміщення. Поперечному зміщенню, тобто T_s -ефекту, за якого вектор поляризованості перпендикулярний до осі зміщення й лежить у площині зміщення, відповідають п'єзомодулі d_{15} , d_{16} , d_{24} , d_{26} , d_{34} і d_{35} .

Вираз (6.2) описує тільки один з чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоефекту і характеризує *електрично вільний* ($E = 0$), *механічно затиснений* ($x = 0$) кристал: $P_n = d_{ni}X_i$. Поєднавши інші ідеалізовані граничні умови, отримаємо ще три рівняння п'єзоефекту:

$$\begin{aligned} P_m &= e_{mi} x_i; \\ E_n &= -g_{nj} X_j; \\ E_n &= -h_{nj} x_j, \end{aligned} \tag{6.4}$$

у яких використано матричний запис компонент тензорів третього рангу e_{mi} (Кл/м²), g_{nj} (В·м/Н) і h_{nj} (В/м). Ці п'єзоефективні коефіцієнти, як і п'єзомодуль d_{nj} (Кл/Н), характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур.

З рівняння (6.4) можна отримати одне з рівнянь зв'язку п'єзоефективних коефіцієнтів:

$$e_{mi} = d_{nj} c_{ij}. \tag{6.5}$$

У співвідношенні (6.5) необхідно враховувати, за яких електричних умов визначено компоненти c_{ij} і s_{ij} : для короткозамкненого ($E = 0$) або для розімкненого ($D = 0$) п'єзоелектрика, оскільки $c_{ij}^E \neq c_{ij}^D$ і $s_{ij}^E \neq s_{ij}^D$. В інші

співвідношення між п'єзокоефіцієнтами входять компоненти тензорів ε_{mn} і β_{mn} , що розрізняються для механічно вільних ($\varepsilon_{mn}^X, \beta_{mn}^X$, тобто $X = 0$) та застиснених кристалів і текстур ($\varepsilon_{mn}^x, \beta_{mn}^x$, тобто $x = 0$).

Відповідно до співвідношення (6.2), яке відповідає прямому п'єзоэффекту, з урахуванням електричної вільності кристала з'ясуємо, що пружна жорсткість має входити в це співвідношення з індексом E , тобто за $E = 0$. Отже, це співвідношення треба записати у вигляді

$$e_{mi} = d_{ni} c_{ij}^E. \quad (6.6)$$

Для знаходження коефіцієнта e_{mi} із прямого п'єзоэффекту п'єзоелектрик також має бути електрично вільним ($E = 0$), тому п'єзокоефіцієнт розраховують так:

$$d_{mi} = e_{mj} s_{ij}^E. \quad (6.7)$$

П'єзоэффект у кварці. Цей п'єзоелектрик найбільш поширений як у природі, так і у практичному застосуванні. Як бачимо зі спрощеної схеми прямого п'єзоэффекту в кварці (рис. 6.12), моделлю структури кварцу є шестикутник, що деформується механічно.

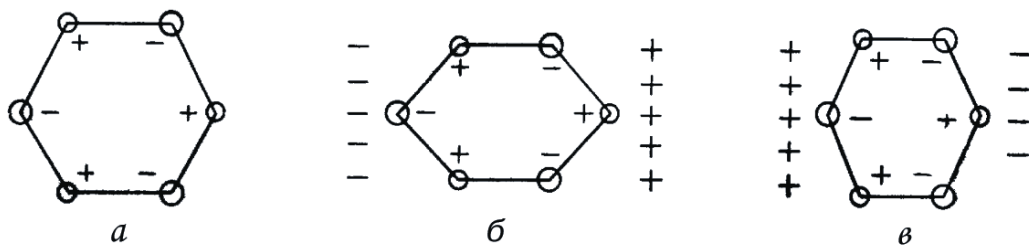


Рис. 6.12. Модель прямого п'єзоелектричного ефекту в гексагональній комірці α -кварцу:

- a* – деформації не відбувається (поле не індукується);
- б* – розтягання модельної комірки у горизонтальному напрямку (індукується електричне поле);
- в* – стиснення комірки у горизонтальному напрямку (полярність п'єзоелектричного ефекту змінюється)

У кварці діелектрична проникність $\varepsilon \approx 4$; поздовжня компонента п'єзомодуля кварцу $d_{11} = 2,3$ пКл/Н; поперечна компонента $d_{12} = 2,3$ пКл/Н; зсувна компонента п'єзомодуля $d_{14} = 0,7$ пКл/Н; коефіцієнт електромеханічного зв'язку кварцу $k \approx 0,14$; швидкість поширення ПАХ $v_{\text{ПАХ}} \approx 3200$ м/с.

Для забезпечення температурної і тимчасової стабільності робочих пластин, призначених для виготовлення кварцових резонаторів, їх вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю, обираючи вісь X за напрямком ребра шестигранного перерізу кристала (рис. 6.13, б). У цій орієнтації кварц проявляє поздовжній (із п'єзомодулем d_{11}), поперечний (d_{12}) п'єзоефекти й один з трьох можливих зсувних п'єзоефектів (d_{14}).

Якщо вісь Y перпендикулярна до грані структурного шестикутника, то пластинки Y -зрізу можуть забезпечувати лише зсувні коливання за рахунок п'єзомодулів d_{25} і d_{26} . Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через Z . Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі (Z -зрізи), п'єзоефекту не мають, тобто у наведеній матриці п'єзоекоєфіцієнтів кварцу всі компоненти п'єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулю.

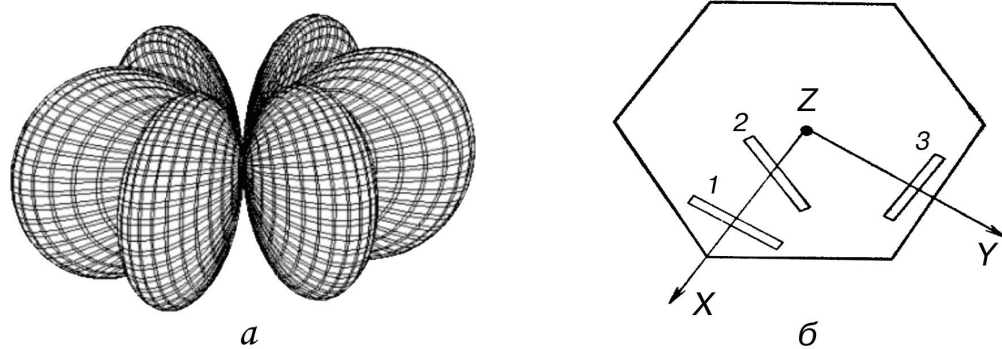


Рис. 6.13. П'єзоелектричний ефект у α -кварці:
 а – просторовий розподіл поздовжнього п'єзомодуля;
 б – різні зрізи у Z -перерізі кристала кварцу:
 1 – X -зріз; 2 – термостабільний зріз $18^\circ X$; 3 – Y -зріз

Просторовий розподіл п'єзоактивності кварцу показано на рис. 6.13, а на прикладі поздовжнього модуля d_{11} . Як бачимо, саме пластинки X -зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку відповідно до п'єзомодуля d_{11} . Однак для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом 5° до осі X : цей зріз позначають через $5^\circ X$, (рис. 6.13, б, зріз 2). У спеціальних цілях застосовують також зріз $18^\circ X$ та ін. Найбільш термостабільним є AT -зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі X під кутом 35° до осі Z . Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений ST -зріз.

6.6. Обернений п'єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки у процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. За цим механізмом у всіх діелектриках виникає *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Проте для деяких твердих діелектриків, зокрема кристалів, що мають нецентросиметричну структуру, характерний значно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який становить *обернений п'єзоефект*:

$$x_i = d_{ni} E_n, \quad (6.8)$$

де $i = 1, 2, \dots, 6$; $n = 1, 2, 3$ відповідно до *матричних* позначень.

У рівняння (6.8) входить такий самий п'єзомодуль, що й у разі прямого п'єзоефекту (рівняння (6.2)), і з компонентами, показаними на рис. 6.11, б. Рівняння (6.8), що характеризує обернений п'єзоефект для «механічно вільного» ($x = 0$) й незамкненого («електрично вільного», $D = 0$) кристала, становить лише один з можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії в нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п'єзоефект можна описати чотирма рівняннями:

$$\begin{aligned} x_i &= d_{mi} E_m; & X_j &= e_{nj} E_n; \\ x_i &= g_{mi} P_m; & X_j &= h_{mj} P_m, \end{aligned} \quad (6.9)$$

де d_{mi} , g_{mi} , e_{nj} і h_{mj} – п'єзоекоєфіцієнти, використовувані у виразі (6.4) для опису прямого п'єзоефекту.

Те, що п'єзоелектричний ефект виражений чотирма коефіцієнтами, виправдано різними варіантами технічного застосування п'єзоелектриків. Наприклад, вибираючи п'єзоелектрики для *випромінювачів ультразвуку*, які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах (у домашній техніці – у пральних машинах), потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності п'єзоелектричних матеріалів їх треба порівнювати за значенням п'єзомодуля d (відповідно до рівняння $x = dE$).

Як *приймачі ультразвуку* також застосовують п'єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п'єзоефект з максимальною електричною напругою від механічно затисненого п'єзоелектрика – «датчика зусиль», тобто оцінним є коефіцієнт g , отже, кращими п'єзоелектриками вважають ті, що мають високий коефіцієнт $g = d/\epsilon_0\epsilon$; натомість, наприклад для оцінювання ефективності роботи п'єзоелектричних *адаптерів*, важливими будуть коефіцієнти h і e .

Наведені рівняння (6.2), (6.8), (6.9) прямого та оберненого п'єзо-ефектів характеризують різні зв'язки між механічними параметрами X та x й електричними параметрами P і E , тому їх можна подати у вигляді діаграми – п'єзоелектричного квадрата (рис. 6.14), по кутах якого розміщено

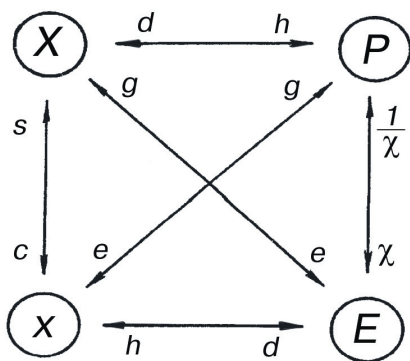


Рис. 6.14. Зв'язок різних описів п'єзоефекту залежно від електричних і механічних граничних умов

параметри x , X , P і E .

У лівих вершинах квадрата показано *механічне* напруження та деформацію, а їх *лінійний* зв'язок, зображений прямою лінією, символічно характеризує різні подання *закону Гука*: $x = sX$ або $X = cx$.

Праві вершини зображеного на рис. 6.14 квадрата характеризують *електричне* поле E й поляризованість P , а з'єднувальна лінія – тільки *електричну взаємодію*: $P = \epsilon_0\chi E$, $E = (\epsilon_0\chi)^{-1}P$.

Горизонтальні лінії діаграми (рис. 6.14) та діагоналі квадрата характеризують усі *лінійні рівняння прямого й оберненого п'єзоефектів*. Біля прямих ліній цих зв'язків зображено п'єзоекоєфіцієнти, зокрема п'єзоекоєфіцієнт біля стрілки на лінії зв'язку слід помножити на найближчий до нього параметр. Наприклад, верхній лінії п'єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п'єзоефекту $P = dE$ і $X = hP$, а нижній лінії, відповідно, $x = dE$ та $E = hx$.

Варто зауважити, що тільки для 20 класів кристалів (із 32 класів) характерні п'єзоелектричні властивості. Усі ці класи є *нецентросиметричними* (табл. 6.3). Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для

цього класу), вказано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або піддатливості) і ненульових компонент тензорів п'єзокоефіцієнтів.

Таблиця 6.3

**Компоненти основних «матеріальних» тензорів
у п'єзоелектричних класах кристалів**

Симетрія кристала	Кристаліграфічна система (сингонія)	Кількість ненульових компонент тензора ε_{ij}	Кількість незалежних компонент тензора ε_{ij}	Кількість ненульових пружних модулів C_{mn}	Кількість незалежних пружних модулів C_{mn}	Кількість ненульових компонент тензора D_{in}	Кількість незалежних компонент тензора D_{in}
1	Триклінна	9	6	36	21	18	18
2	Моноклінна	5	4	20	13	8	8
m		5	4	20	13	10	10
222	Ромбічна	3	3	12	9	3	3
$mm2$		3	3	12	9	5	5
4	Тетрагональна	3	2	16	7	7	4
422		3	2	12	6	2	1
$\bar{4}$		3	2	16	7	7	4
$4mm$		3	2	12	6	5	3
$\bar{4}2m$		3	2	12	6	3	2
3	Тригональна (ромбоедрична)	3	2	24	7	13	6
32		3	2	18	6	5	2
$3m$		3	2	18	6	8	4
6	Гексагональна	3	2	12	5	7	4
$\bar{6}$		3	2	12	5	6	2
622		3	2	12	5	2	1
$6mm$		3	2	12	5	5	3
$\bar{6}m2$		3	2	12	5	3	1
23	Кубічна	3	1	12	3	3	1
$\bar{4}3m$		3	1	12	3	3	1
$\infty \cdot m$	П'єзокерамічна текстура	3	2	16	7	5	3

Як бачимо, з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою, а кількість ненульових компонент

п'єзомодулів знижується до 2 або 3 останніх із наведених у табл. 6.3 класів п'єзоелектричних кристалів, причому з них *незалежною* є тільки одна компонента. Такі п'єзоелектрики – найлегші об'єкти для дослідження.

Матриця пружних сталих c_{ij} й обернена їй матриця пружних піддатливостей s_{ij} симетрична відносно діагональних компонент таблиці з 6×6 елементів, тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерне для триклінних кристалів.

Збільшення кількості елементів симетрії у кристалі зумовлює підвищення нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці постійних коефіцієнтів пружності нараховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових.

Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно до осі x_3 , приводить до таких співвідношень:

$$c_{11} = c_{22}; \quad c_{13} = c_{23}; \quad c_{44} = c_{55}; \quad c_{16} = -c_{26};$$

$$c_{14} = c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0.$$

Отже, для кристалів точкових груп 4 і $\bar{4}$ характерні сім незалежних сталих пружності (за 16 ненульових та 20 нульових компонент): c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{44} , c_{66} і c_{16} . У *центросиметричних* кристалах (цих класів симетрії в табл. 6.3 не наведено) всі 18 компонент п'єзоефіцієнтів дорівнюють нулю, тобто в них немає лінійного електромеханічного ефекту (п'єзоефекту), але виникає квадратичний ефект – електрострикція.

Поляризована п'єзоелектрична кераміка, широко використовувана в сучасній техніці, – це *текстура*, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку (∞) та площиною симетрії m , що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії ∞ напрямлена в кераміці вздовж напрямку електричного поля, прикладеного ззовні в разі штучної поляризації кераміки. Позначення поляризованої текстури $\infty \cdot m$ відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса». Після вимикання «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має набір

пружних параметрів та п'єзоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалом класу $4mm$ (табл. 6.3).

Неполяризована *ізотропна сегнетоелектрична кераміка* після синтезу зазвичай має «*симетрію кулі*» (максимально можливу високу симетрію у твердій речовині), яка перетворюється в нецентросиметричну текстуру $\infty \cdot m$ (із «симетрією конуса») за допомогою електричної поляризації. У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за підвищеної температури, сегнетоелектричні домени, що спочатку розміщувалися в кераміці хаотично, потім переорієнтуються вздовж прикладеного електричного поля, формуючи стійку *уніполярну текстуру доменів*.

П'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність $\epsilon_{\text{ем}}$. Індукована електричним полем E поляризація P характеризується індукцією: $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$, де ϵ_0 – електрична стала (у системі СІ); ϵ – діелектрична проникність. Як показано на рис. 6.8, у п'єзоелектрику, що вільно деформується, необхідно враховувати п'єзоефект $P = -ex$:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex, \quad (6.10)$$

де e – п'єзомодуль; x – механічна деформація.

П'єзомодулем e характеризується й *електропружний внесок* у механічне напруження X : до закону Гука, поданого у вигляді $X = cx$ (c – стала пружності), додається *обернений п'єзоефект* $X = -eE$ у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \quad (6.11)$$

Вільна деформація п'єзоелектрика в електричному полі виникає за умови, що у ньому не відбувається механічних деформацій ($X = 0$), внаслідок чого з рівняння (6.11) випливає вираз $x = eE/c$, підставивши який у рівняння (6.10), отримаємо

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + \left(\frac{e^2}{c} \right) E = \epsilon_0 \epsilon + \left(\frac{e^2}{c} \right) E. \quad (6.12)$$

Як бачимо з виразу (6.12) і рис. 6.15, п'єзоелектрична реакція немовби підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затисненому) кристалі, в якому п'єзодеформації неможливі ($x = 0$), поле E_1 індукує $D_1 = \epsilon_0 \epsilon^x E$. У вільному кристалі ($X = 0$) у такому самому полі E_1 індукція

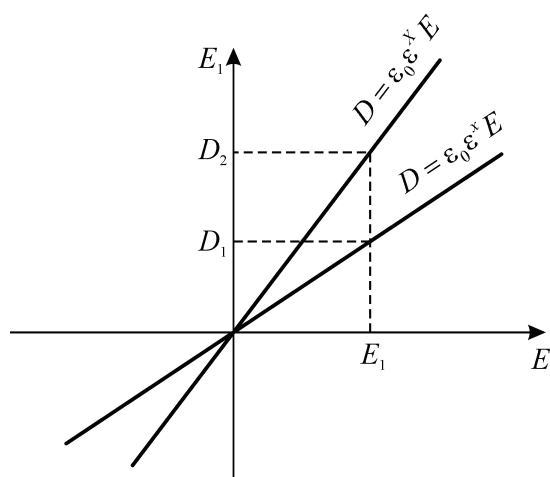


Рис. 6.15. Електрична індукція D залежно від поля E для вільного ($X = 0$) і затисненого ($x = 0$) п'єзоелектриків

більша – вона становить $D_2 = \epsilon_0 \epsilon^X E$.

П'єзореакція має вигляд додаткового механізму електричної поляризації, тому що імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є механічно затисненим, то $\epsilon = \epsilon^x$, а якщо він вільний, то $\epsilon = \epsilon^X$. З рівняння (6.12) випливає співвідношення між ϵ^x і ϵ^X :

$$\epsilon^X = \epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon_0}. \quad (6.13)$$

На *низькій частоті* вимірюють ϵ^X , оскільки п'єзореакція у зразку встигає встановлюватися вільно ($X = 0$) і робить внесок у діелектричну проникність. На *надвисокій частоті*, набагато вищій від частоти п'єзореzonансів, коли через власну механічну інерцію досліджуваного зразка його п'єзодеформація в зовнішньому полі неможлива ($x = 0$), визначають ϵ^x . Діелектричну проникність вільних і затиснених п'єзоактивних кристалів порівняно на рис. 6.16 *а*, *б* – на прикладі найбільш відомих та добре вивчених сегнетоелектриків.

У кристалах сегнетової солі п'єзоефект спостерігають у всьому дослідженому інтервалі температур: $\epsilon_{11}^X > \epsilon_{11}^x$. В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиснення особливо великий: $\epsilon^X/\epsilon^x \approx 50$. У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі $\epsilon^X = \epsilon^x = \epsilon$, оскільки п'єзоефекту немає, а натомість нижче від точки Кюрі $T_K = 120^\circ \text{C}$ в однодоменному (поляризованому) кристалі BaTiO_3 $\epsilon_{11}^X > \epsilon_{11}^x$ і $\epsilon_{33}^X > \epsilon_{33}^x$, причому близько кімнатної температури їх відношення дорівнює

приблизно двом. Для поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення $\varepsilon^X/\varepsilon^x < 2$.

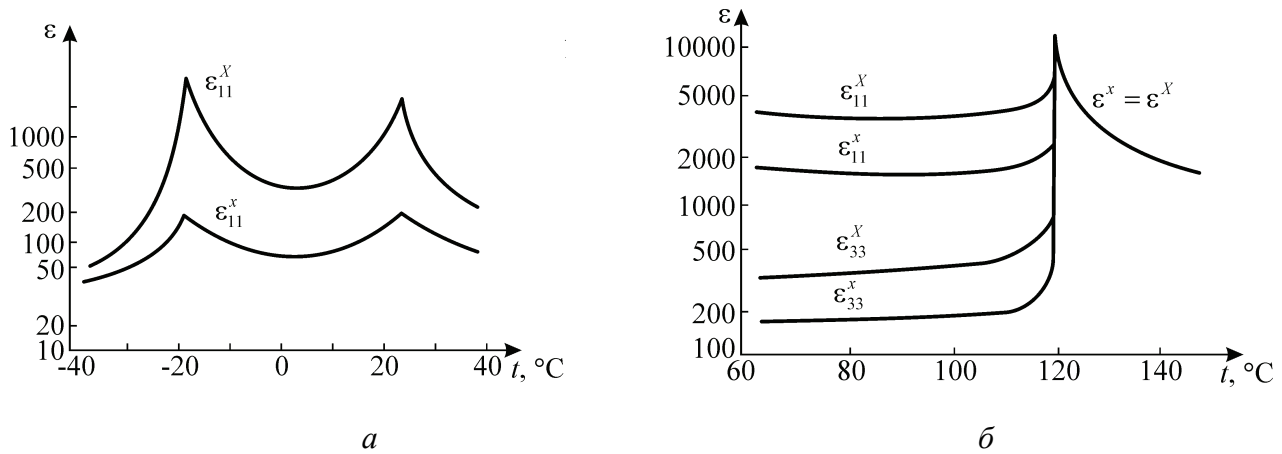


Рис. 6.16. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (за частоти 10^3 Гц) і затиснених (за частоти 10^{10} Гц) кристалів: *а* – сегнетової солі; *б* – титанату барію

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку. П'єзоелектрик являє собою перетворювач енергії: під час прямого ефекту механічна (пружна) енергія перетворюється в електричну, а під час оберненого ефекту електрична енергія – в механічну. З огляду на це пружні та електричні властивості п'єзоелектриків необхідно розглядати нерозривно, оскільки будь-яка зміна електричного стану приводить до зміни механічного стану і навпаки. Взаємозв'язок електричних та механічних властивостей нецентросиметричних кристалів і текстур, що мають п'єзоэффект, характеризується **коефіцієнтом електромеханічного зв'язку** $K_{зв}$ – одним з найбільш важливих параметрів не тільки п'єзоелектричних матеріалів, але й п'єзоелектричних приладів та пристроїв.

Квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії $W_{під}$ перетвориться в енергію іншого виду ($W_{перетв}$) $K_{зв}^2 = W_{перетв}/W_{під}$.

Розраховують $K_{зв}$ так само, як і коефіцієнт корисної дії (ККД), але втрат енергії в цьому разі не враховують, тобто нехтують електричною провідністю, механічними і діелектричними втратами. Пружну енергію можна обчислити як квадратичну форму від деформації x або від механічного напруження X – відповідно до різних можливостей вибору параметрів, що характеризують пружний процес:

$$W_{\text{пруж}} = \frac{1}{2} xX = \frac{1}{2} cx^2 = \frac{1}{2} sX^2,$$

де c – пружна жорсткість; s – пружна піддатливість (тензор, обернений до c). Відповідно, енергія електричної поляризації в електричному полі E виражається через індукцію D та діелектричну проникність ϵ , або через обернений до ϵ тензор непроникності β :

$$W_{\text{ел}} = \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon E^2 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{\beta} D^2.$$

У разі *прямого п'єзоефекту* підведена до кристала механічна енергія витрачається на пружну деформацію, приводячи до накопичення пружної енергії $W_{\text{пруж}}$, але й до створення електричної поляризації, що зумовлює накопичення електричної енергії $W_{\text{ел}}$:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{ел}}}{W_{\text{під}}} = \frac{W_{\text{ел}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon} \frac{X^2}{\frac{1}{2} s X^2} = \frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon s}. \quad (6.14)$$

У разі *оберненого п'єзоефекту* формула для коефіцієнта зв'язку змінюється:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{пруж}}}{W_{\text{під}}} = \frac{W_{\text{пруж}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{e^2}{\epsilon_0 c \left(\epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon_0 c} \right)}, \quad (6.15)$$

а підведена до кристалу електрична енергія витрачається на електричну поляризацію та пружну деформацію п'єзоелектрика. Відмінність між співвідношеннями (6.14) і (6.15) не означає, що $K_{\text{зв}}$ для одного п'єзоелектрика розрізняється для прямого і зворотного ефектів, оскільки, розраховуючи відповідні енергії, по-різному враховують граничні умови (кристал може бути вільним або затисненим, короткозамкненим або розімкненим).

У разі змішаних пружно-електричних процесів внески в енергію $W_{\text{ел}}$ і $W_{\text{пруж}}$ виражаються й іншими співвідношеннями. Наприклад, для обчислення $K_{\text{зв}}$ ураховують зміни швидкості пружних хвиль у п'єзоелектрику:

$$K_{3B}^2 = \frac{2\Delta\nu}{\nu} + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right)^2, \quad (6.16)$$

де ν_0 – швидкість пружної хвилі без урахування п'єзоефекту; $\Delta\nu$ – зміна цієї швидкості, зумовлена електромеханічною зв'язком.

Числові значення K_{3B} залежать як від п'єзоматеріалу, так і від конструкції п'єзоперетворювача. У більшості застосовуваних на практиці кристалів і текстур $K_{3B} = 0,1 \dots 0,5$, хоча для деяких кристалів за певної орієнтації впливу та п'єзореакції $K_{3B} = 0,8 \dots 0,95$.

Отримані залежності дають змогу знайти K_{3B} зі співвідношення між діелектричною проникністю вільного і затисненого кристалів:

$$\epsilon^X = \epsilon^x + K_{3B}^2 \epsilon^x; \quad \epsilon^X - \frac{\epsilon^x}{\epsilon^x} = K_{3B}^2. \quad (6.17)$$

На низькій частоті вимірюють ϵ^X , коли п'єзоелектрична реакція встигає встановлюватися і робить свій внесок у діелектричну проникність. На високій частоті (набагато вищій від частоти п'єзорезонансів) визначають ϵ^x і за формулою (6.17) розраховують K_{3B} .

Залежність механічних властивостей від електричного стану п'єзоелектрика. З рівнянь (6.14)–(6.17) і з рис. 6.17 випливає також, що *пружна піддатливість* розімкненого кристала п'єзоелектрика знижується у $(1 - K_{3B}^2)$ разів порівняно з короткозамкненим кристалом. Справді, для замкненого кристала ($E = 0$) п'єзоелектричні властивості не впливають на відповідну пружну піддатливість s^E , але у разі розімкненої пластини ($D = 0$) піддатливість s^D зменшується. Деформацію x можна подати відповідно до цих позначень у вигляді співвідношень:

$$x = \left(s^E - \frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon} \right) X = \left(s^E - K_{3B}^2 s^E \right) X = s^D X;$$

$$s^D = s^E (1 - K_{3B}^2),$$

з яких випливає ще один вираз для коефіцієнта електромеханічного зв'язку:

$$\frac{S^E - S^D}{S^E} = K_{3B}^2. \quad (6.18)$$

Відмінності між жорсткістю закороченого (c_{14}^E) і розімкненого (c_{14}^D) кристала сегнетової солі показано на рис. 6.17, в, де в усьому наведеному інтервалі температур сегнетова сіль є п'єзоелектриком. У сегнетоелектричних точках Кюрі різко змінюється пружна жорсткість c_{14}^E короткозамкненого кристала, майже на порядок відрізняючись від c_{14}^D . Очевидним є дуже сильний вплив *електричних умов на механічні властивості* цього п'єзоелектрика (і сегнетоелектрика).

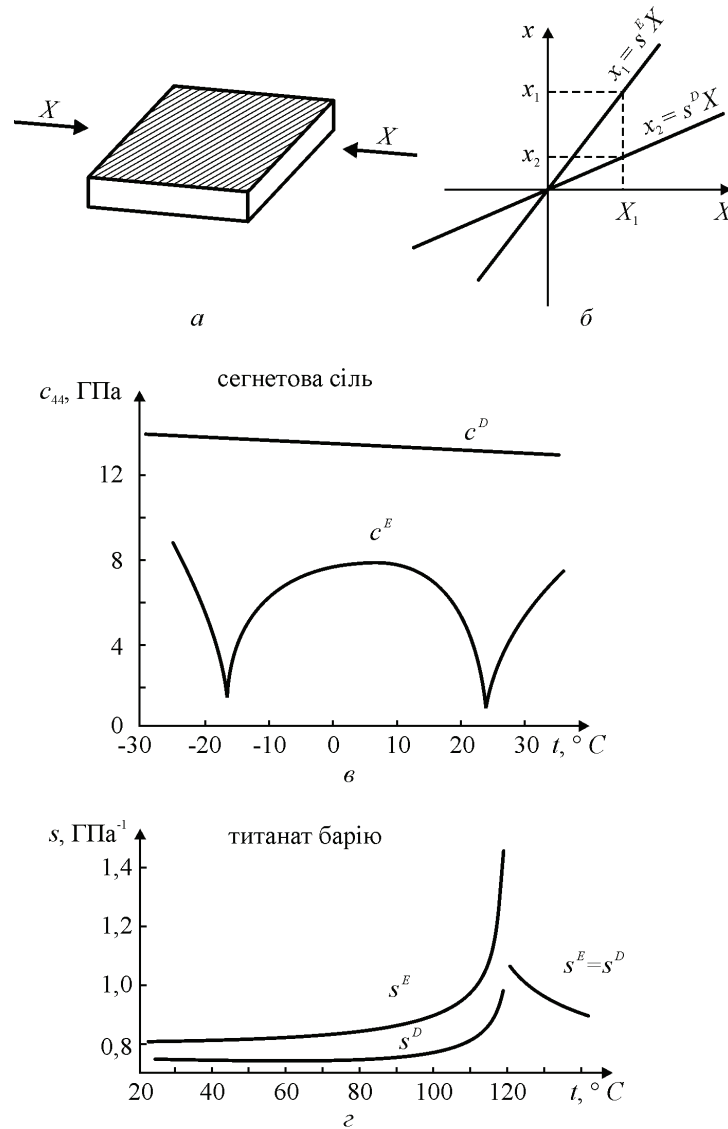


Рис. 6.17. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзоелектриків – електрично розімкненого ($D = 0$) і короткозамкненого ($E = 0$):

- a – механічна дія на пластину; $б$ – закон Гука;
- $в$ – компонента пружної жорсткості сегнетової солі;
- $з$ – компонента пружної піддатливості титанату барію

Пружна жорсткість c_{mn} (де $m, n = 1, 2, \dots, 6$ (підрозд. 2.2)) – це тензор, обернений до тензора пружної піддатливості s_{mn} , тому з формули (2.10) випливає

$$\frac{c_{mn}^D - c_{mn}^E}{c_{mn}^D} = K_{зв}^2. \quad (6.19)$$

Оскільки пружні модулі c та густина п'єзоелектрика ρ визначають швидкість пружних (звукових) хвиль

$$v_{зв} = \left(\frac{c}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.20)$$

то різниця пружних модулів $\Delta c = c^D - c^E$ призводить і до розбіжності у швидкості звуку в розімкненому і короткозамкненому кристалах. Як бачимо з рис. 6.17, в, швидкість звуку у визначеному напрямку (відповідно до компоненти c_{44}) у точках Кюрі сегнетової солі знижується у кілька разів порівняно з кімнатною температурою, оскільки за рахунок п'єзоєфекту жорсткість кристала значно змінюється, що відповідає рівнянню (6.20).

Під час експериментальних досліджень п'єзоелектриків спостерігають також суттєві відмінності між пружною піддатливістю короткозамкненого (s^E) і розімкненого (s^D) кристалів. Як приклад на рис. 6.17, г показано температурний хід цих параметрів для титанату барію. Вище за 120 °С (сегнетоелектрична точка Кюрі) титанат барію має кубічну, центросиметричну структуру, тому не є п'єзоелектриком, так що у цій *параелектричній* фазі $s^E = s^D$. Однак нижче від цієї температури BaTiO_3 стає тетрагональним, полярним (нецентросиметричним) і набуває п'єзоєфекту, тому $s^E > s^D$.

Окрім того, з рис. 6.17, г випливає, що швидкість звукової хвилі у титанаті барію, по-перше, критично зменшується в самій точці Кюрі, а по-друге, нижче від точки Кюрі стає приблизно у два рази більшою для короткозамкненого кристала. У параелектричній фазі, де немає п'єзоєфекту, швидкість звуку не залежить від того, чи зразок титанату барію є розімкненим, чи короткозамкненим.

6.7. Електрострикція

На відміну від оберненого п'єзоефекту, що характеризується *лінійною* («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля, електрострикція становить квадратичний («*парний*») ефект. Знак деформації під час електрострикції *не залежить від напрямку електричного поля*, причому вздовж прикладеного поля у більшості твердих діелектриків діелектрик розширюється ($\chi > 0$). У не надто великих електричних полях обсяг електрострикції для нецентросиметричних діелектриків у 100...1000 разів менший від п'єзоефекту, лише в дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п'єзоелектричною.

Ідеально виконані граничні умови для електрострикції такі самі, що й для п'єзоефекту. Залежно від того, чи є діелектрик електрично й механічно вільним або затисненим, залежність x або X від E або P можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків. Тоді для $E = 0$ і $D = 0$ відповідно отримаємо:

$$\begin{aligned} x_{mn} &= Q_{mnkl}P_kP_l + Q'_{mnklgh}P_kP_lP_gP_h + \dots; \\ x_{mn} &= R_{mnkl}E_kE_l + R'_{mnklgh}E_kE_lE_gE_h + \dots \end{aligned} \quad (6.21)$$

У рівняннях (6.21), звичайно, досить урахувувати лише перші члени рядів, квадратичні за ступенями поляризованості або електричного поля. Натомість в особливому випадку *гігантської електрострикції* в сегнетоелектриках із розмитим ФП, розкладаючи у ряд, доводиться враховувати два або навіть три члени ряду: $x(E) = RE^2 + R'E^4 + R''E^6$.

Коефіцієнти електрострикції Q_{mnkl} і R_{mnkl} ($m, n, k, l = 1, 2, 3$) становлять *тензори четвертого рангу*, які внаслідок симетричності тензора деформацій мають не 81 незалежну компоненту, а тільки 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу Q_{ij} та R_{ij} , де $i, j = 1, 2, \dots, 6$.

Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість c і пружна піддатливість s) у матричному записі симетричні, то й для низькосиметричних кристалів наявна щонайменше 21 незалежна компонента. Тензори електро-

стрикції у граничному випадку найнижчої симетрії можуть мати всі $6 \times 6 = 36$ незалежні компоненти, але на практиці такого не відбувається, оскільки більшість цих компонент зазвичай дорівнюють нулю.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів Q_{ij} і R_{ij} істотно зменшується, але ніколи не буває такого випадку (як у разі п'єзоефекту для d_{ni}), щоб у нуль обернулися всі компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти Q_{11} і Q_{12} (або R_{11} та R_{12}), які характеризують відповідно *подовжнє розширення й поперечне стиснення* діелектрика в електричному полі. Саме цю властивість найчастіше використовують на практиці, зокрема гігантську електрострикцію – у неполяризованій сегнетоелектричній кераміці.

Тензор електрострикції Q_{ij} найбільше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і майже не залежать від зміни зовнішніх умов, навіть у сегнетоелектриках мало змінюються зі змінюванням температури та частоти і майже не залежать від полів. З огляду на це вважатимемо, що саме Q_{ij} характеризує *фундаментальний електромеханічний зв'язок* атомів, іонів або молекул у певній структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора R_{ij} дуже залежать від діелектричної проникності, а отже й від температури, від частоти та від прикладеного поля, – всі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності.

Таким чином, електромеханічний зв'язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, проявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п'єзоелектриці*. Розглянемо тільки *однорідні* механічні деформації та *однорідні* електричні поля, однакові в усьому кристалі або текстурі, а у разі неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад флексоелектричний ефект, який застосовують у рідинних кристалах.

Електрострикція є *квадратичною*, не має *оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п'єзоефект – *лінійна й обернена властивість* лише нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п'єзоелектрику можна уявити явищем, *похідним від електрострикції* (рис. 6.18).

Електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала. Завдяки несиметричному потенціальному рельєфу (зумовленому

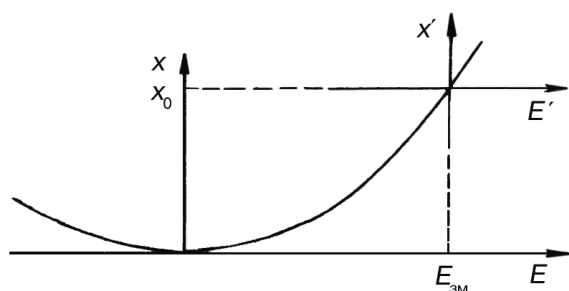


Рис. 6.18. Порівняння п'єзоелектричного ефекту й електрострикції

му короткодією відштовхувальних сил та далекодією притягальних сил іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція* (формула (6.21)). Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється у поздовжньому напрямку прикладеного поля (l) і стискається в попереч-

ному напрямку (вздовж осі 2). Відносну розтягальну деформацію $\Delta l/l = x_1$ і стискальну деформацію x_2 описують за співвідношеннями

$$x_1 = R_{11}E_1^2; \quad x_2 = R_{12}E_2^2,$$

де R_{11} та R_{12} – коефіцієнти електрострикції, $R_{11} > 0$, $R_{12} < 0$. *Парна* залежність деформації від поля полягає у тому, що зі зміною знака E деформації x_1 і x_2 знака не змінюють, тобто виникає *квадратичний електро механічний ефект* (електрострикція).

У разі *лінійного електро механічного ефекту* (оберненого п'єзоефекту) вихідна структура кристала (у полі $E = 0$) має бути нецентросиметричною, наприклад полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони в полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури.

Внутрішній кристалічний (спонтанний) розподіл електричних зарядів можна умовно характеризувати «ефективним внутрішньо-кристалічним полем $E_{зм}$ », яке є великим, тому зовнішнє електричне поле може привести лише до деякого збільшення взаємного спонтанного зміщення іонів або до його зменшення, але не змінює загального напрямку внутрішньої поляризації. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація $x_1 = \Delta l/l$ залежить не тільки від розміру, але й від полярності поля E , тобто електро механічний ефект стає непарним. Дефор-

мацію x_1 (*поздовжній* обернений п'єзоефект) і деформацію x_2 (*поперечний* обернений ефект) описують виразами

$$x_1 = d_{11}E_1; \quad x_2 = d_{12}E_1,$$

де d_{11} і d_{12} – відповідні п'єзомодулі.

Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо можливі причини виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура виникає внаслідок власних асиметричних електронних взаємодій атомів певних кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті цього вони нецентросиметричні). Якщо жорсткість зв'язків висока, тобто «ефективне внутрішньо-кристалічне поле» велике й не може переорієнтуватися завдяки зовнішньому електричному полю, то кристал належить до *піроелектриків*, якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію, то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали (і сегнетоелектрики, й піроелектрики) – нецентросиметричні, тому вони є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована у кристалах і текстах прикладеним ззовні електричним полем. *Зведена полярна структура* не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення $E_{зм}$, можна зробити «полярними» прості кубічні кристали типу NaCl, атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge), а також різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то полярність і лінійний електромеханічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля $E_{зм}$. У разі високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова (електретна)* поляризація, тому навіть після вимикання поля зміщення $E_{зм}$ у таких діелектриках, як електрет, може виникати лінійний електромеханічний ефект.

Отже, лінійний електро механічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лінеаризовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, дещо змінює первісну структуру, тобто початок координат «вихідної» центросиметричної структури ($x = 0$, $E = 0$) унаслідок електрострикції в полі $E_{\text{зм}}$ зміщується в точку $(x_0, E_{\text{зм}})$ – нову вихідну позицію вже «полярної» структури. «На крилі» квадратичної електрострикційної залежності $x'(E')$ невелике порівняно з полем $E_{\text{зм}}$ електричне поле E' приводить фактично до лінійної залежності $x'(E')$ – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d' E.$$

Електричне керування п'єзо ефектом становить значний для науки і техніки інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керівного) поля, набувають застосування в електрично керованих лініях затримки, у пристроях на ПАХ, зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів. У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоактивністю розрізняються, хоча вони передбачають керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної піддатливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 6.19, на якому кристал (ніобат літію) є п'єзоелектриком (і сегнетоелектриком), який має симетрію $3m$. Швидкість звуку v_0 у кристалі LiNbO_3 змінюється в електричному полі лише на соті частки відсотка, чого, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на поверхневих акустичних хвилях. Лінійність характеристики $\{\Delta v/v_0\}(E)$ свідчить про те, що в полярному кристалі LiNbO_3 наявна внутрішня полярність, яка й визначає його п'єзоелектричні властивості.

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку $v_{\text{зв}}$ досягають у сегнетокераміці, яку після поляризації можна перетворити в п'єзоелектричну текстуру, зображену на рис. 6.19, б, де внутрішнє кристалічне поле порівнянне з керівним електричним полем, яке у процесі переорієн-

тування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на швидкість звуку $v_{зв}$.

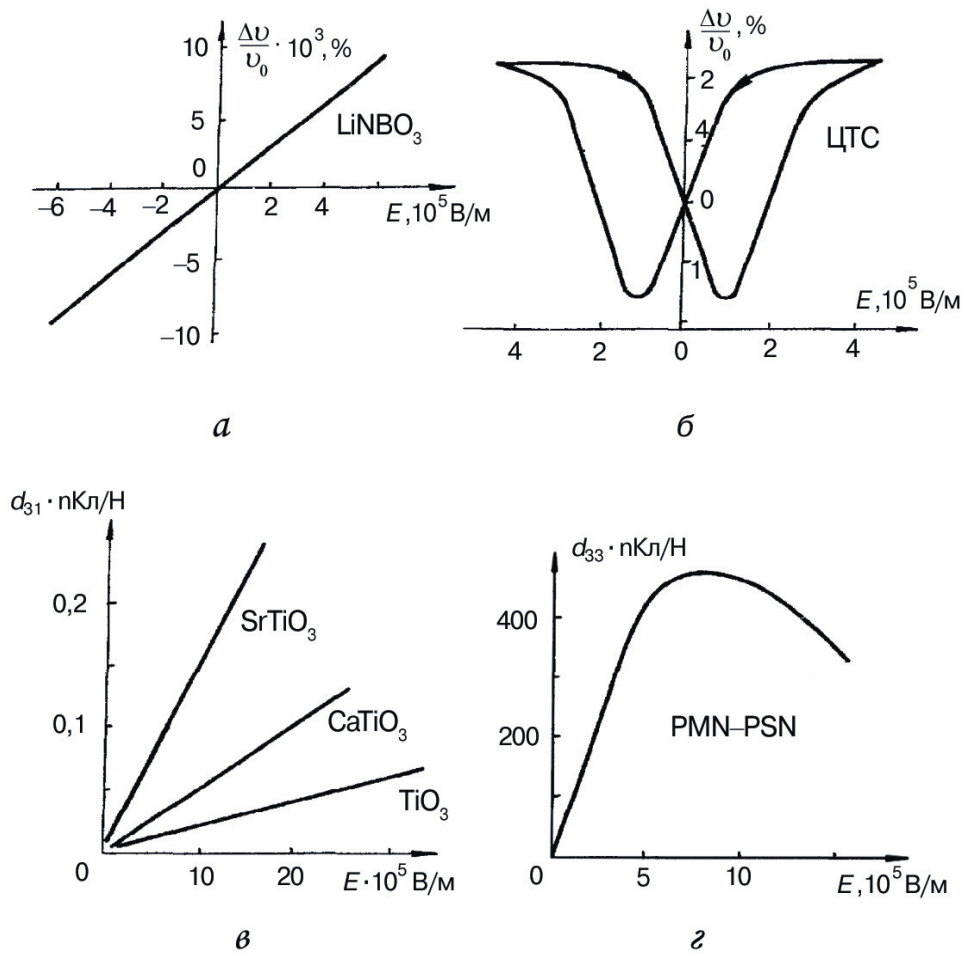


Рис. 6.19. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект:
 а – кристал ніобату літію, застосовуваний у керованих лініях затримки;
 б – кераміка ЦТС, що не піддавалася термічній поляризації;
 в – парелектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю;
 г – спеціальна електрострикційна кераміка (із розмитим ФП)

Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі за таких умов складний, оскільки одночасно діють і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, й *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзо-кераміки в керівному електричному полі. Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до

гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для пристроїв на практиці.

У прикладах електричного керування п'єзоефектом, поданих на рис. 6.19, *а, б*, проаналізовано зміну *п'єзоелектричних властивостей* матеріалів у електричному керівному полі нецентросиметричного кристала та для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзоефект може бути індукований електричним полем у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля d_{31} від електричного поля зміщення показано на рис. 6.19, *в* для трьох різних центросиметричних діелектриків. Коли немає електричного поля, п'єзоефект у таких структурах неможливий, але, як видно з рис. 6.19, *в, г*, п'єзоефект у діелектриках може бути *електроіндукованим*, а не тільки електрокерованим, як показано на рис. 6.19, *а, б*.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру будь-якого ізотропного діелектрика в нецентросиметричну, індукуючи в ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках із малою діелектричною проникністю ϵ цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити (через дуже малу електрострикцію).

У діелектриках із підвищеним значенням ϵ електроіндукований п'єзо-ефект уже помітніший, хоча зведений зовнішнім полем п'єзомодуль порівняно невеликий. Характеристики для керамік оксиду титану (рутилу) зі значенням $\epsilon \sim 100$, титанату кальцію CaTiO_3 з $\epsilon \sim 150$ і титанату стронцію SrTiO_3 , у якому $\epsilon \sim 300$, показано на рис. 6.19, *в*.

Електроіндукований п'єзоефект дає змогу пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку, тому набуває технічного застосування (в актюаторах, п'єзореzonаторах і фільтрах з електрично переналаштованою частотою резонансу та керованою смугою пропускання).

Для електричного керування п'єзовластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п'єзоелектриках (кварці, лангситі, дигідрофосфаті калію, ніобіті літію, силікосиленіті) за допомогою електричного керування коефіцієнтами пружності (модулем Юнга) крис-

тала. Через жорстку власну поляризованість у звичайних п'єзоелектриків цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, змінювати частоту п'єзорезонатора на декілька сотих часток відсотка (рис. 6.19, а). Проте завдяки високій добротності таких п'єзоелектриків, як кварц або ніобат літію, цей ефект керування частотою набуває технічного застосування.

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки за рахунок впливу на доменну орієнтацію. Керівне поле змінює як *швидкість*, так і *згасання* звуку, що спричиняє електричну перебудову частоти п'єзорезонаторів з кераміки на десятки частки відсотка (рис. 6.19, б). Однак електричне керування п'єзоефектом у сегнетоп'єзокераміці вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкістю, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку істотно змінюється в електричному полі і його згасання.

3. Індукування електричним полем п'єзоефекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика у нецентросиметричну структуру, зумовлюючи п'єзоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати частоту «п'єзорезонатора» з електроіндукованим п'єзоефектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для діелектриків, зокрема рутилу або титанату кальцію, можлива електрична перебудова на десятки частки відсотка.

4. Електроіндукований п'єзоефект у *параелектриках* – це частковий, але важливий варіант наведеного електричним полем п'єзоефекту. В параелектриках електричне керування частотою п'єзорезонаторів досягає декількох відсотків, що на два порядки перевищує частотну перебудову резонаторів із класичних п'єзоелектричних кристалів і на порядок – частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнетоп'єзокераміки. Електричне керування п'єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відбувається без гістерезису і має високу швидкодію (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї самої причини й добротність параелектричних резонаторів досить велика, оскільки у радіочастотному діапазоні в них не буває ні

дисперсії діелектричної проникності, ні помітних акустичних втрат (які в сегнетоелектриках зумовлені рухом доменних стінок).

П'єзоефект у параелектриках спричиняється лінеаризованою електрострикцією (рис. 6.18 та 6.19, в). Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = Q P^2 + Q' P^4 + \dots,$$

причому в порівняно невеликих електричних полях досить обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: P_K , індуковану керівним електричним полем, що призводить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і P_{\sim} , індуковану полем E_{\sim} , що збуджує п'єзорезонанс:

$$x = Q(P_K + P_{\sim})^2 = Q P_K^2 + 2Q P_K P_{\sim} + Q P_{\sim}^2. \quad (6.22)$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що $P_K \gg P_{\sim}$, то останнім членом у виразі (6.22) можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація P_{\sim} , яка збуджує п'єзорезонанс, є *швидкозмінною* порівняно з P_K (частота зміни P_{\sim} зазвичай набагато вища від частоти керівного поля). У цьому разі деформацію параелектрика, зумовлену P_K , можна вважати постійною ($x = Q P_K^2$). Таким чином, електрострикція у змінному полі лінеаризується, тому її можна подати як п'єзоефект:

$$x = 2Q P_K P_{\sim} = d E_{\sim}, \quad (6.23)$$

де d відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією Q . Виражаючи поляризацію через напруженість електричного поля та враховуючи, що в параелектриках $\epsilon > 1$, отримаємо:

$$\begin{aligned} P_K &= \epsilon_0(\epsilon - 1)E_K \approx \epsilon_0\epsilon E_K; \\ P_{\sim} &= \epsilon_0(\epsilon - 1)E_{\sim} \approx \epsilon_0\epsilon E_{\sim}; \\ x_{\sim} &= d E_{\sim} \approx 2Q \epsilon_0^2 \epsilon^2 E_K E_{\sim}. \end{aligned}$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоефект, через $E_K = E$, для п'єзомодуля

$$d = 2Q \epsilon_0^2 \epsilon^2 E. \quad (6.24)$$

Резонансна частота п'єзореzonатора f_p залежить від його розмірів і швидкості поширення пружних хвиль у матеріалі, оскільки акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині довжини пружної хвилі. Електрична зміна частоти п'єзореzonатора Δf відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль v_0 змінюється в керівному полі на деяку величину Δv (електрострикційною зміною розмірів п'єзореzonаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параелектрика в електричному полі не перевищує 10^{-4}). Отже, електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta v}{v}.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керівному електричному полі з'являється й електромеханічний зв'язок, коефіцієнт якого розраховують за зміною швидкості пружних хвиль в електричному полі:

$$K_{\text{ем}} = 2 \frac{\Delta v}{v_0} + \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2.$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль d , щільність ρ , швидкість звуку v та діелектричну проникність ε у вигляді рівняння

$$K_{\text{ем}}^2 = \frac{d^2 (v + \Delta v)^2 \rho}{\varepsilon_0 \varepsilon},$$

параметри якого залежать від напруженості керівного поля. Виражаючи їх через електричне поле з урахуванням *нелінійної залежності діелектричної проникності*

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(T) \left[1 + 3\beta \varepsilon_0^3 \varepsilon^3(T) E^2 \right]^{-3},$$

отримаємо рівняння

$$K_{\text{ем}}^2 = \frac{AE^2}{1 + (3\beta \varepsilon_0^3 - A)E^2},$$

де $A = 4\rho v_0^2 Q^2 \varepsilon_0^3 \varepsilon^3$; β – коефіцієнт біля четвертої степені поляризації в ряді Ландау. Це рівняння відповідає експериментальним даним про залежність $K_{\text{ем}}(E)$ як для «м'якого», так і для «жорсткого» параелектрика.

Зауважимо, що $K_{\text{ем}}^2 \sim \varepsilon^3$, тому найбільш ефективним керування п'єзоефектом буде в параелектриках із високою діелектричною проникністю ε (діелектрична нелінійність N цих матеріалів, зумовлена формулою $N = \varepsilon^{-1} \partial \varepsilon / \partial T$, також пропорційна ε^3). Важливо також те, що $K_{\text{ем}} \sim Q$, тобто для електроакустичних пристроїв потрібні матеріали з високою електрострикцією.

У разі керування частотою п'єзореzonаторів варто враховувати, що електро механічний зв'язок залежить не лише від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзореzonатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу «м'яких» параелектриків зі збільшенням поля підвищується, а частота «жорстких» параелектриків у разі невеликого поля знижується. До зміни швидкості звуку в електричному керівному полі призводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, яка підвищує швидкість звуку і частоту п'єзореzonатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електроіндукований п'єзоефект, окрім електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електро механічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ($K_{\text{ем}} \sim \varepsilon^{3/2}$), то для параметричних пристроїв найбільш прийнятні діелектрики з $\varepsilon \approx 10^4$ (тобто параелектрики поблизу фазового переходу й сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом). У разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів E_k й E_{\sim} , що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної та акустичної **нелінійності** у параелектриках можуть відбуватися також модуляція, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Отже, для сегнетоелектриків, у яких діелектрична проникність ε перевищує 10^4 (у тисячі разів більша за ε звичайних діелектриків), електрострикцій-

на деформація досягає таких самих значень, що й п'єзоелектрична деформація, тобто вона стає гігантською *за коефіцієнтами R_{ij}* (але не за коефіцієнтами Q_{ij}). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного керування мікропереміщеннями (в «актюаторах») та електроіндукованим п'єзо-ефектом.

Узагальнення

1. До механічних властивостей, що відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами й атомами речовини, належать передусім пружність, міцність, твердість і в'язкість. Для розгляду пристроїв електроніки найбільш важливими механічними властивістями слід уважати пружність (яка залежить від сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на тверде тіло характеризується тензором механічного напруження X_{ij} . Цей симетричний ($X_{ij} = X_{ji}$) тензор напруженості (другого рангу) за фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ($\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$), структура якого узгоджується із *внутрішньою* симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, тоді як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, *прикладених до кристала ззовні*.

3. У різних варіантах технічного застосування твердих тіл в електроніці залежно від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто від симетрії тензора X_{ij}) слід розрізняти п'ять важливих станів: лінійно-напружений (одноосьове напруження), площинно-напружений стан (двохосьове напруження), об'ємно-напружений стан (тривимірне напруження) та напруження чистого зміщення. Окремий важливий стан створюється гідростатичним тиском, за якого всі компоненти напруження однакові $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск.

4. Залежно від симетрії механічного навантаження й симетрії кристала деформацію в ньому (яка теж є симетричним тензором другого рангу $x_{kl} = x_{lk}$) поділяють на одновимірну, двовимірну і тривимірну. Двовимірні

напруження та деформації розтягання-стиснення необхідно враховувати у сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Із закону Гука, що стверджує лінійну пропорційність деформації та механічного напруження, впливають два дуже важливих для твердих тіл тензори, які є симетричними, матеріальними тензорами четвертого рангу: тензор пружної жорсткості c_{mnkp} (названий також модулем Юнга) й обернений до нього тензор пружної піддатливості s_{mnkp} . Важливі для деяких застосувань твердих тіл параметри (об'ємна стисливість $\langle s \rangle$ та об'ємний модуль) визначаються саме компонентами тензорів пружної жорсткості або піддатливості.

6. Поширення одновимірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран, теж описуються за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовують у сучасних акустoeлектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

7. П'єзoeлектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну, причому спочатку спостерігали перший ефект, який з цієї причини отримав назву «прямого» п'єзoeфекту. П'єзoeфект є непарним (лінійним) ефектом, за якого механічно індукована поляризація прямо пропорційна деформації (та навпаки – зумовлена електричним полем деформація прямо пропорційна значенню електричного поля). П'єзoeфект характерний для нецентросиметричних кристалів і структур.

8. П'єзoeфект описують за допомогою п'єзомодулів – тензорів третього рангу. Математичні співвідношення, що характеризують п'єзoeфект або електрострикцію, залежать від поєднання певних граничних умов, за яких використовують або досліджують п'єзoeлектрики. Основні умови полягають у можливості (якщо кристал вільний) або неможливості деформацій (коли кристал затиснений), а граничні електричні умови – у тому, що кристал може бути короткозамкненим або розімкненим.

9. Механічні (пружність) і електричні (поляризація) властивості п'єзoeлектриків взаємопов'язані, тому їх треба розглядати спільно. Цей

взаємозв'язок характеризує коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{зв}$ – один з найбільш важливих параметрів п'єзоелектричних матеріалів та пристроїв. Підведена до кристала механічна енергія у разі прямого п'єзо-ефекту витрачається на пружну деформацію та на створення електричної поляризації, яка й зумовлює накопичення електричної енергії, а підведена до кристала електрична енергія у разі оберненого п'єзоєфекту – на електричну поляризацію, пружну деформацію п'єзоелектрика і накопичення пружної енергії.

10. Квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку $K_{зв}^2$ показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії перетворюється в енергію іншого виду. Однак цей параметр не є ККД, тому що, по-перше, втрати електричної або механічної енергії не враховуються, а по-друге, дійсний ККД п'єзоелектричного перетворення залежить від $K_{зв}$, значною мірою від форми, орієнтації та режиму застосування п'єзоелемента.

11. П'єзоєфектом можна керувати за допомогою електричного поля, наприклад змінюючи частоту п'єзорезонансу або параметри фільтрів на поверхневих акустичних хвилях. Ефективність електрокерування п'єзо-ефектом найбільш значуща в діелектриках із високою діелектричною проникністю.

12. Електрострикція виникає в усіх діелектриках і є парним ефектом, за якого деформація діелектрика, зумовлена електричним полем, перебуває у квадратичній залежності від розміру поля. Таким чином, знак електрострикційної деформації не змінюється зі зміною знака поля. Електрострикція відрізняється від п'єзоєфекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект є виключно електромеханічним, але не «механоелектричним».

13. П'єзоєфект може бути індукований електричним полем у будь-якому твердому діелектрику («лінеаризована електрострикція»), причому в парелектриках значення електроіндукованого п'єзоєфекту іноді навіть перевищує п'єзоелектричну ефективність найкращих п'єзоелектричних матеріалів.

Контрольні запитання

1. Назвіть і поясніть основні механічні властивості діелектриків.
2. Які тензорні параметри входять у закон Гука?
3. Назвіть основні напружені стани.
4. Які типи деформацій вам відомі? Яка розмірність деформації?
5. Як співвідносяться пружна жорсткість і пружна піддатливість?
6. Як співвідносяться об'ємна стисливість, об'ємний модуль і коефіцієнт Пуассона?
7. Назвіть і поясніть основні об'ємні та поверхневі пружні хвилі.
8. У яких діелектриках виникає п'єзоелектричний ефект?
9. Поясніть геометрично (на рисунках) відмінності між прямим і оберненим п'єзоефектами.
10. Назвіть основні граничні умови дослідження п'єзоефекту.
11. Побудуйте матрицю компонентів п'єзомодуля кварцу.
12. Поясніть геометрично поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти.
13. Побудуйте «п'єзоелектричний квадрат» і поясніть ефекти у ньому.
14. Чим відрізняються значення діелектричної проникності механічно вільного і затисненого п'єзоелектриків?
15. Як визначають коефіцієнт електромеханічного зв'язку?
16. Як математично і графічно описують електрострикцію?
17. Поясніть фізичну природу електричного керування п'єзоефектом.

7. ЕЛЕКТРОТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Теплові властивості, зумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю. Енергетичні співвідношення залежать від внутрішньої структури матеріалів, тобто чим міцніший зв'язок між атомами, тим більшу енергію необхідно затратити для поділу цих атомів, а отже, найбільш стабільні ті зв'язки, під час утворення яких виділяється найвища енергія. Внаслідок цього електрони більш схильні займати орбіти з нижчими енергіями, за винятком випадку, коли вони отримують додаткову енергію збудження від зовнішніх джерел. Однак із часом навіть збуджені електрони прагнуть повернутися на незайняті більш стійкі орбіти з низькою енергією.

Потенціальною енергією називають частину енергії механічної системи або тіла, що залежить від положення частинок системи або тіла у *зовнішньому силовому полі*. У твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і зумовлюють притягання різнойменних зарядів та відштовхування однойменних. Важливе значення як для матеріалів, так і для механізмів має також *кінетична енергія*, або енергія руху, яка спричиняє тиск газу. У твердих тілах атоми не залишаються нерухомими, а безупинно коливаються в результаті теплового збудження, впливаючи на основні властивості матеріалу.

7.1. Основні термодинамічні співвідношення

Термодинамічна функція, названа ентальпією H (або *теплоємністю*), характеризує стан системи або матеріалу і зростає в міру підвищення температури від T_1 до T_2 :

$$H_1 = H_2 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \partial T ,$$

де H_1 – теплоємність за початкової температури T_1 ; H_2 – теплоємність за кінцевої температури T_2 ; C_p – теплоємність в умовах постійного тиску P .

Ентальпію як термодинамічну функцію знаходять двома способами: перший спосіб полягає у використанні значення внутрішньої енергії матеріалу U і роботи PV , виконуваної матеріалом відносно навколишнього середовища:

$$H = U + PV,$$

де P – тиск; V – об’єм матеріалу. Другий спосіб ґрунтується на уявленнях про вільну енергію Гельмгольца (F) або вільну енергію Гібса (G) матеріалу і параметра TS – енергії, зумовленої внутрішньою неупорядкованістю:

$$H = F + TS + PV = G + TS,$$

де T – абсолютна температура; S – ентропія матеріалу, яка є мірою внутрішньої неупорядкованості (хаотичності) системи. Зазвичай у таблицях термодинамічних величин наводять саме значення *ентропії* поряд зі значеннями *ентальпії* та *вільної енергії*.

Функцію $F = U - TS$ називають *вільною енергією Гельмгольца*, що є мінімальною для рівноважного стану системи, зміни в якій відбуваються за постійних об’єму і температури. Проте під час розгляду процесів у твердих тілах зручніше контролювати не об’єм системи, а зовнішній тиск, тому доцільніше використовувати іншу термодинамічну функцію – *вільну енергію Гібса*, $G = F + PV$. У цьому випадку мінімум G характеризує рівновагу системи, зміни в якій відбуваються за постійних об’єму й температури.

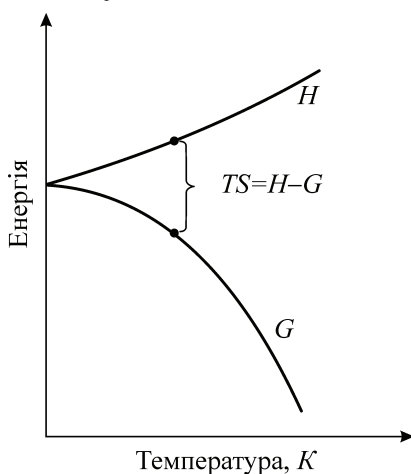


Рис. 7.1. Ентальпія H і вільна енергія Гібса G

Для твердих тіл в умовах атмосферного тиску значення $P_{\text{ат}}$ набагато менше, ніж H і TS , тому умови рівноваги системи можна оцінювати і за мінімумом F .

В узагальненому вигляді температурну залежність теплоємності H та вільної енергії G показано на рис. 7.1, де ентальпія зростає з підвищенням температури, але ще швидше збільшується внесок ентропії TS , у зв’язку з чим *вільна енергія Гібса зменшується*.

Оскільки поняття про вільну енергію використовуватимемо під час подальшого розгляду властивостей твердих тіл і їх стабільності, то доцільно зробити кілька висновків з рис. 7.1:

- за температури абсолютного нуля ($T = 0 \text{ K}$) ентальпія дорівнює вільній енергії: $H = G$;
- вільна енергія, яку зазвичай досліджують під час зміни структури матеріалів, зменшується з підвищенням температури;
- швидкість зменшення вільної енергії з підвищенням температури пов'язана з ентропією: $dG/dT = -S$.

Окрім того, оскільки ентропія завжди позитивна і завжди зростає з підвищенням температури, то нахил кривої залежності вільної енергії від температури безупинно збільшується. Значення вільної енергії дають важливу інформацію незалежно від наявності фазових змін, оскільки чим нижча вільна енергія, тим стійкіша фаза.

У подальшому викладі особливу увагу буде приділено трьом тепловим властивостям: *теплопровідності*, *тепловому розширенню* і *теплоємності*, – які мають найбільше практичне значення. Розглянемо природу цих властивостей і їх зв'язок із внутрішньою структурою матеріалів.

Теплота, що позначається H і вимірюється в системі Гауса у калоріях [кал], а в СІ у джоулях [Дж], – енергія теплового руху частинок, які утворюють тіло. *Температура*, що позначається T і вимірюється у градусах Кельвіна [K], – термодинамічна величина, що характеризує стан тіла у разі термодинамічної рівноваги. Абсолютна температура пропорційна середній кінетичній енергії частинок тіла.

Коефіцієнт теплового розширення, що позначається α і вимірюється в одиницях $[\text{градус}^{-1}] = [\text{K}^{-1}]$, – це відносна зміна розмірів твердого тіла у разі зміни температури на 1 K.

Теплоємність, що позначається C і вимірюється у [Дж/град] або [кал/(моль·град)], – це відношення кількості теплоти, наданої тілу, до відповідного підвищення температури.

Коефіцієнт теплопровідності, що позначається λ і вимірюється у [Вт/(м·град)] або [кал/(см·с·град)], – характеристика теплопровідних влас-

тивостей матеріалу, чиселове значення якої дорівнює кількості теплоти, що пройшла через одиницю площі в одиницю часу за одиничного градієнта температури.

7.2. Теплове розширення діелектриків

Розглянемо узагальнені експериментальні дані про теплові властивості твердих тіл.

Зміна об'єму кристалів зі зміною температури зумовлена несиметричністю результуючого потенціалу взаємодії частинок у кристалічних ґратках. Кількісно ступінь зміни об'єму характеризується *об'ємним коефіцієнтом теплового розширення* α_V , тобто відносну зміну об'єму V під час нагрівання тіла на один градус за постійного тиску P записують у вигляді $\alpha_V = 1/V(\partial V/\partial T)_P$.

У кристалах теплове розширення часто буває анізотропним. За одними кристалографічними напрямками кристал розширюється з підвищенням температури, тоді як за іншими – стискається, тому, крім об'ємного коефіцієнта, широко використовують коефіцієнт *лінійного* розширення α_l : $\alpha_l = 1/l(\partial l/\partial T)_P$, де l – лінійний розмір досліджуваного зразка твердого тіла. З'ясовано, що коефіцієнт термічного розширення – це *тензор другого рангу*, три головних значення якого в сумі приблизно дорівнюють коефіцієнту об'ємного розширення: $\alpha_V \approx \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

Для матеріалів і приладів електроніки та мікроелектроніки знання й урахування коефіцієнта теплового розширення вкрай важливі, оскільки надійність сучасних мікроелектронних структур (у яких часто інтегруються в один масив різні напівпровідники, діелектрики і метали) зумовлена узгодженням компонентів за значенням термічного розширення. Інакше ці структури стануть механічно напруженими, що впливає на їх властивості й навіть може призвести до їх руйнування.

Температурну залежність коефіцієнта теплового розширення для найважливіших напівпровідників – германію і кремнію (аналогічні залежності спостерігаються для більшості діелектриків) – показано на рис. 7.2, а.

Параметр α значно збільшується у діапазоні температур 50...400 К, а для кремнію за криогенних температур залежність $\alpha(T)$ навіть набуває від'ємних значень.

У твердих тілах коефіцієнт термічного розширення фактично характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, зокрема значення енергії цих зв'язків, яка значною мірою залежить від такого фундаментального параметра кристала, як його температура плавлення.

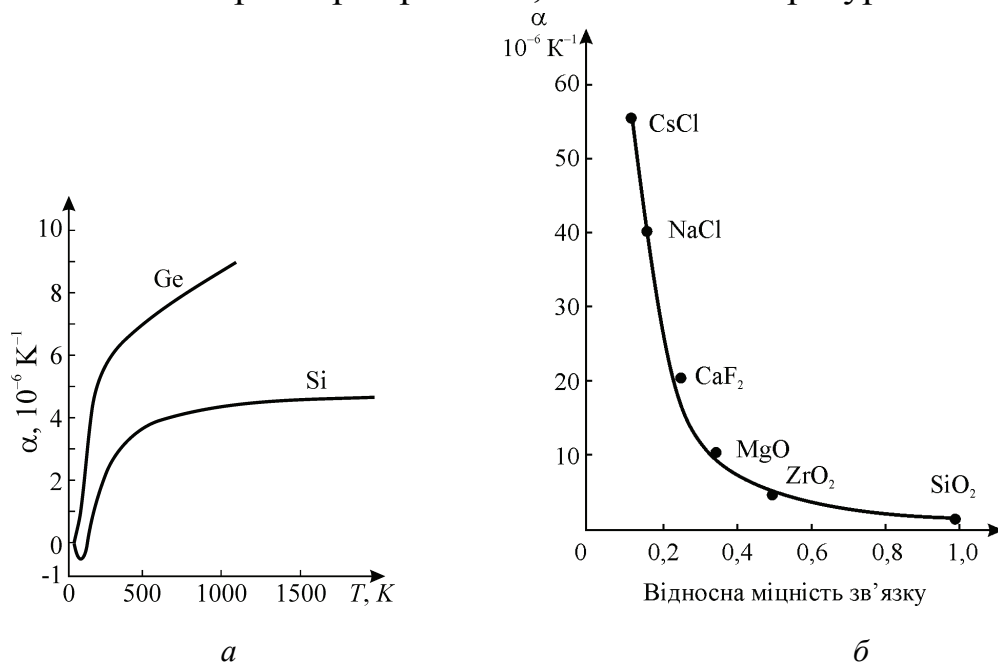


Рис. 7.2. Коефіцієнти теплового розширення:

a – температурна залежність; *б* – кореляція значення α з міцністю міжіонного зв'язку

На рис. 7.2, *a* подано лінійні коефіцієнти теплового розширення двох елементів залежно від температури, а на рис. 7.2, *б* цей коефіцієнт порівняно з міцністю зв'язку іонів. Остання залежність характеризується оберненою пропорційністю, що свідчить про природу механізму теплового розширення.

Треба зауважити також, що коефіцієнт α тим менший, чим вища його температура плавлення $T_{\text{пл}}$, тоді виконується відповідна емпірична формула:

$$\alpha T_{\text{пл}} = \text{const},$$

де α та $T_{\text{пл}}$ – важливі теплові характеристики кристалів, які можна виразити через температуру Дебая певного кристала.

Модель, що пояснює теплове розширення. Зміна об'єму або форми твердого тіла зі зміною його температури зумовлена різним характером притягальних і відштовхувальних сил у структурах твердих тіл. Зі зміною відстані між взаємодійними частинками ці сили змінюються по-різному.

Відштовхувальні сили між атомами (іонами, молекулами) – *дуже короткодійні*, їх потенціальна енергія U знижується з відстанню r між частинками приблизно як r^{-10} (тому що електронні оболонки сусідніх атомів або іонів слабо проникають одна в одну). Навпаки, *притягальні сили* – надто *далекодійні*, їх енергія підвищується з відстанню приблизно як $r^{-1} \dots r^{-6}$ залежно від природи притягальних сил (тобто від типу зв'язку – іонного, ковалентного або молекулярного). З огляду на це сумарна залежність енергії від відстані $U(r)$ характеризується *несиметричним мінімумом*. Для розв'язання різних задач у фізиці твердого тіла часто використовують найпростішу двохатомну модель (рис. 7.3), яка за певних умов дає

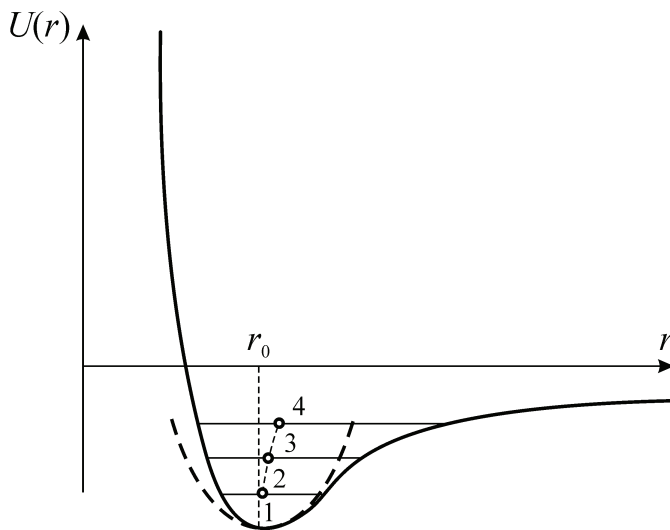


Рис. 7.3. Залежність потенціальної енергії від відстані між атомами: пунктирною кривою показано параболічну залежність $U(r)$; точки 1, 2, 3, 4 – теплове розширення з урахуванням ангармонізму кривої $U(r)$

досить прийнятне наближення, не тільки якісне, але й кількісне. Саме таку модель використаємо для пояснення теплового розширення кристалів.

Розглянемо взаємодію двох окремо взятих атомів, що перебувають у стані рівноваги, тобто притягальна сила дорівнює відштовхувальній. Нехай один атом закріплений і міститься в центрі координат. Якщо вивести другий атом з рівноважного стану, то він почне коливатися відносно деякого середнього положення.

Коли температура невисока, теплові коливання частинок твердого тіла мають невелику амплітуду x , тому їх можна моделювати простим лінійним (пружним) зв'язком, який відповідає закону Гука:

$$f = -cx,$$

де f – пружна сила, що повертає частинку до рівноважного стану ($x = 0$) зі збудженого стану з відхиленням x ; c – коефіцієнт пружного зв'язку.

Таким чином, дно потенціальної ями на залежності $U(r)$ (яка насправді є *несиметричною*) для спрощення моделюють *симетричною* (параболічною) кривою, тобто теплові коливання вважають гармонічними ($x = x_0 \cos \omega t$), а потенціальну енергію описують параболічною потенціальною ямою:

$$U(x) = \int cx \cdot dx = \frac{1}{2}cx^2.$$

За таких умов залежність енергії від відстані описано на рис. 7.3 штриховою лінією, а середнє положення атома, що зміщується, не залежить від амплітуди його коливань: $r = r_0$ (у кристалі $r_0 = a$ – це стала кристалічної ґратки). Якщо вважати, що коливання атома виникають у результаті нагрівання, то можна дійти висновку, що середні розміри такої двохатомної моделі тіла від температури не залежать. Отже, для симетричної кривої потенціальної енергії розміри тіла зі зміною температури не змінюються. Нижню ділянку потенціальної кривої поблизу мінімуму завжди можна апроксимувати з достатньою точністю параболою, тому коефіцієнт теплового розширення для різних тіл в околі абсолютного нуля температури прямує до нуля (приклади наведено на рис. 7.2, а).

Однак насправді енергію взаємодії двох атомів слід зобразити різко асиметричною кривою (суцільна лінія на рис. 7.3), утвореною у результаті додавання двох різних кривих: кривої, яка відповідає притяганню, і тієї, що відповідає відштовхуванню атомів. З підвищенням амплітуди коливань відштовхувальна сила між атомами у разі їх зближення зростає швидше, ніж притягальна під час їх віддалення. Отже, реальна сила f , що діє на атом, за таких умов не є лінійною функцією зміщення x (закон Гука не виконується).

Розглянемо коливання одного атома відносно іншого за заданою повною енергією у класичному наближенні. Різні значення енергії зображено горизонтальними лініями 2, 3, 4 на рис. 7.3. У рівноважному стані ($r = r_0$)

потенціальна енергія атома дорівнює нулю, а кінетична енергія – максимальна. Віддаляючись від рівноважного стану, атом набуває потенціальної енергії, максимальне значення якої досягається у разі найбільшого зміщення атома від рівноважного стану і відповідає точкам перетину кривої потенціальної енергії з горизонтальними прямими. З підвищенням енергії атома (1, 2, 3, 4 на рис. 7.3) зростає й амплітуда його коливань, при цьому зміщення атома вправо буде більшим, ніж уліво, у результаті чого середнє положення між атомами відхиляється від значення a вправо, і тим більше, чим вища повна енергія коливного атома. Отже, підвищення енергії (тобто температури) приводить до збільшення середньої відстані між атомами та розширення кристала.

Для малих коливань атомів кристала поблизу рівноважного стану його потенціальну енергію можна розкласти у ряд за ступенями зміщення атомів відносно рівноважного стану. Для аналізу теплового розширення досить обмежитися двома першими членами цього ряду:

$$U = \frac{1}{2}cx^2 - \frac{1}{3}bx^3,$$

де c – коефіцієнт квазіпружного зв'язку; b – коефіцієнт ангармонічності.

Відповідно, сила, що діє на коливний атом з боку закріпленого атома,

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x} = -cx + bx^2,$$

де до члена $-cx$, пропорційного зміщенню, додаємо член bx^2 , який наближено враховує асиметрію сили взаємодії між атомами і пропорційний коефіцієнту ангармонічності b . Додаткова сила має той самий знак, що і коефіцієнт b . Значення ангармонічного додатку тим більше, чим більше зміщення x . За цих умов амплітуда коливань атомів не синусоїдальна (не гармонічна), тому розглянуте наближення називають *ангармонічним*. За допомогою цієї простої моделі можна пояснити теплове розширення твердих тіл.

Середня потенціальна енергія теплових коливань ($\sim 1/2cx_{\text{ср}}^2$) за певної температури T дорівнює $1/2kT$, де k – коефіцієнт Больцмана, тому

середнє зміщення рухомого атома в цій моделі $x = (b/c)x_{\text{ср}}^2 = (b/c)(kT/c) = (b/c^2)/(kT)$.

Отже, за розглянутою двохатомною моделлю коефіцієнт лінійного теплового розширення α обчислюють як відношення середнього зміщення $x_{\text{ср}}$ до рівноважної відстані r_0 з урахуванням ангармонізму:

$$\alpha = \frac{k}{r_0} \frac{b}{c^2}.$$

Звідси випливає, що, коли немає ангармонізму ($b = 0$), коефіцієнт розширення $\alpha = 0$. Таку несиметричність (або ангармонізм) результуючої сили у кристалічній ґратці розглянемо далі як *взаємодію фононів* у колиальному спектрі.

Анізотропія теплового розширення. У кристалах кубічної симетрії, до яких належить більшість металів і багато напівпровідників (зокрема германій та кремній), теплове розширення *ізотропне*, тобто лінійний коефіцієнт теплового розширення α_l не залежить від напрямку в кристалі й дорівнює $1/3\alpha_v$. Проте більшість кристалів діелектриків, особливо такі істотні для електроніки кристали, як піроелектрики і п'єзоелектрики, є обов'язково анізотропними кристалами, до яких належить, зокрема, гексагональний оксид цинку (рис. 7.4). Поблизу 0 К коефіцієнти розширення ZnO знижуються до нуля, але за рахунок установаження полярних зв'язків у разі низьких температур коефіцієнти розширення піро- та п'єзоелектричного ZnO від'ємні, а потім зростають за кубічним законом ($\alpha_{\perp} \sim \alpha_{\parallel} \sim T^3$), доки залежність $\alpha(T)$ не досягає насичення.

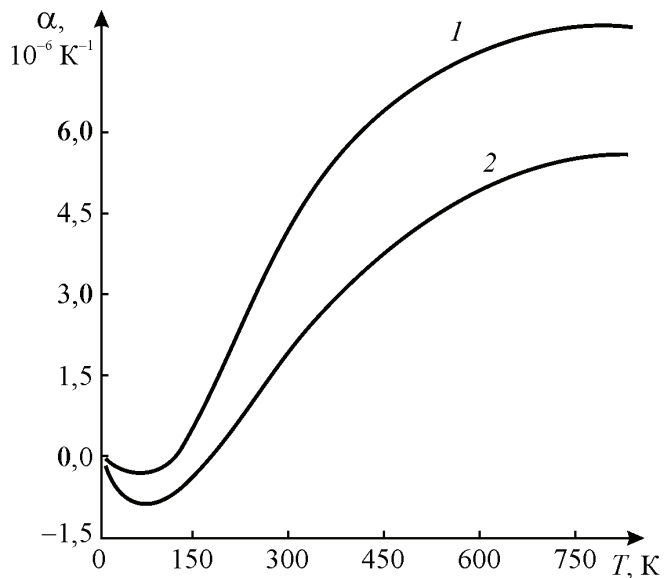


Рис. 7.4. Температурна залежність термічного розширення кристалів оксиду цинку:

1 – поперечний коефіцієнт $\alpha_{\perp} = \alpha_{11} = \alpha_{22}$;

2 – поздовжній коефіцієнт $\alpha_{\parallel} = \alpha_{33}$

Отже, анізотропія кристала призводить до анізотропії його фізичних властивостей, зокрема анізотропії теплового розширення. У цьому разі коефіцієнт теплового розширення обчислюють не як скалярну величину, а як *тензор другого рангу*. Справді, під час рівномірного нагрівання кристал піддається *однорідній* деформації, яку можна описати за тензором деформацій x_{kl} . Якщо в результаті нагрівання температура кристала змінюється на скалярне значення δT , то й усі компоненти тензора деформації будуть пропорційними величині δT :

$$x_{kl} = \alpha_{kl} \delta T,$$

де α_{kl} – лінійні коефіцієнти теплового розширення. Тензор α_{kl} є симетричним тензором другого рангу, оскільки x_{kl} – теж симетричний тензор другого рангу.

Співвідношення для α_{kl} спроститься, якщо тензор деформацій x_{kl} звести до головних осей кристала x_1 , x_2 і x_3 , які завжди можна знайти, у результаті чого отримаємо

$$x_1 = \alpha_1 \delta T; \quad x_2 = \alpha_2 \delta T; \quad x_3 = \alpha_3 \delta T,$$

де α_1 , α_2 , α_3 – *головні* коефіцієнти розширення, що відповідають *діагональним* компонентам тензора x_{kl} .

Якщо всі головні коефіцієнти розширення додатні, то сферична поверхня, віртуально виокремлена у кристалі, після нагрівання перетвориться в еліпсоїд з осями, пропорційними значенням $(1 + \alpha_1 \delta T)$, $(1 + \alpha_2 \delta T)$, $(1 + \alpha_3 \delta T)$ (рис. 7.5, а), об'ємний коефіцієнт теплового розширення кристала при цьому дорівнюватиме сумі всіх трьох лінійних коефіцієнтів: $\alpha_V = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$.

В анізотропному кристалі для деяких напрямків можна зобразити обернений хід асиметрії потенціальної кривої взаємодії, тоді після нагрівання зменшуються лінійні розміри і коефіцієнт розширення набуває від'ємного значення (рис. 7.6).

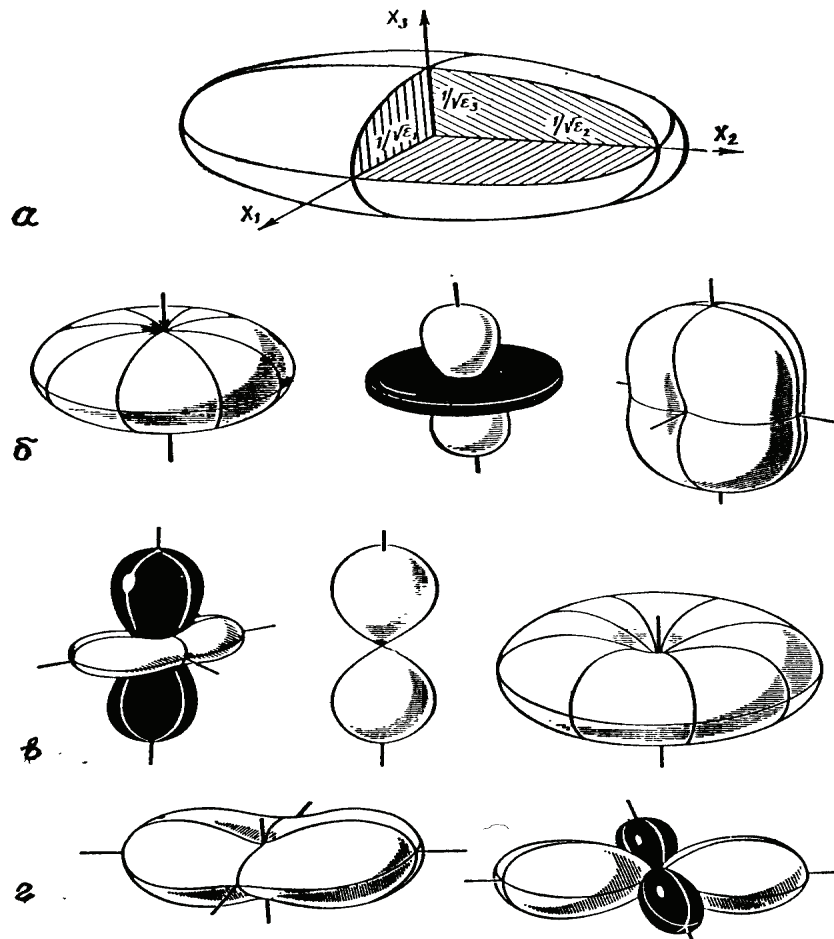


Рис. 7.5. Характеристичні поверхні, що мають анізотропію фізичних величин, описуваних матеріальними тензорами другого рангу:

a – еліпсоїд діелектричної проникності ϵ для двохосьового кристала низької симетрії; *б, в, г* – фігури, які описують коефіцієнт термічного розширення у кристалах різної симетрії

Отже, для розрахунку повного тензора теплового розширення необхідно знати лінійні коефіцієнти теплового розширення вздовж головних напрямків у кристалі.

Для кристалів кубічної сингонії α вимірюється в будь-якому напрямку, тому що тензор другого рангу в цьому разі вироджується у скаляр: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$. Саме до кубічних кристалів належать напівпровідники Ge та Si, для яких температурну залежність α було показано на рис. 7.2.

Для кристалів гексагональної і тригональної сингоній коефіцієнт розширення визначають у двох напрямках: рівнобіжному й перпендикулярному до осі шостого (або третього) порядку, при цьому $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$,

а $\alpha_{33} = \alpha_{||}$. Для кристалів ромбічної сингонії треба знати коефіцієнт розширення у трьох взаємно перпендикулярних напрямках, рівнобіжних осям другого порядку: $\alpha_{11} = \alpha_1$; $\alpha_{22} = \alpha_2$; $\alpha_{33} = \alpha_3$.

Знаходження тензора розширення у кристалах нижчих сингоній (моноклінної і триклінної) ускладнюється тим, що положення головних осей не визначається однозначно кристалографічною системою координат.

Головні коефіцієнти теплового розширення зазвичай мають різну температурну залежність і можуть бути як додатними, так і від'ємними, залежно від анізотропії сил, що діють між атомами у кристалі. Від'ємний коефіцієнт теплового розширення з'являється в результаті далекодійних сил зв'язку в кристалі, які виникають під час поляризації атомів і приводять до зниження частот акустичних мод фононного спектра поблизу межі зони Бріллюена. Пружні сталі, які відповідають цим частотам, мають малі додатні значення для поздовжніх коливань і від'ємні – для поперечних коливань, що характерно для шаруватих і ланцюгових структур, у яких взаємодія між атомами всередині шару або ланцюжка сильніша від взаємодії між шарами або ланцюжками. У зв'язку із цим коефіцієнт розширення вздовж ланцюжка (або шару) завжди менший за коефіцієнт розширення в напрямку, перпендикулярному до нього.

У загальному випадку – за різних знаків компонентів тензора термічного розширення – його характеристична поверхня не еліпсоїд у декартовій системі координат і взагалі не є поверхнею другого порядку. (Знання характеристичних поверхонь важливе для практичних застосувань анізотропних кристалів.) Наприклад, у кристалах кальциту коефіцієнт розширення за головною віссю має додатний, а за перпендикулярними до неї напрямками – від'ємний знак. Це означає, що за деякими косими напрямками має насправді дорівнювати нулю коефіцієнт розширення, а отже, і деякі радіуси-вектори еліпсоїда. Таких еліпсоїдів не існує.

А. В. Шубніков розглянув усі можливі форми *поверхонь коефіцієнтів розширення* кристалів, коли лінійні коефіцієнти розширення α_1 , α_2 і α_3 відрізняються один від одного як за значенням, так і за знаком. Додатні значення α на рис. 7.5 показано білим кольором, а від'ємні – чорним.

Зауважимо, що тільки для кристалів кубічної системи всі три головні коефіцієнти розширення дорівнюють один одному та є додатними. Відповідна поверхня, вочевидь, є сферою з додатними радіусами – тобто «білою» сферою (цього найпростішого варіанта на рис. 7.5 не показано).

У разі $\alpha_3 \neq \alpha_1 = \alpha_2$ за $\alpha_3 > 0$ поверхня коефіцієнтів розширення стає овалоподібною додатною (білою) поверхнею обертання, витягнутою (за $\alpha_3 > \alpha_1$) або сплюснутою (за $\alpha_3 < \alpha_1$) уздовж осі X_3 (рис. 7.5, б). Такими поверхнями описують найпростіший варіант теплового розширення оптично одноосьових кристалів, що часто відбувається на практиці.

У кристалах кальциту параметр α_3 має додатний знак, а $\alpha_1 = \alpha_2$ мають від’ємний знак. Поверхню, яка відповідає таким умовам, теж показано на рис. 7.5, б, на якому бачимо, що вона складається з двох яйцеподібних додатних (білих) ділянок і однієї тороподібною від’ємної (чорної) поверхні.

Показані на рис. 7.5 інші варіанти характеристичних поверхонь тензора теплового розширення вичерпують усі можливі сполучення головних компонентів тензора α_{kl} .

7.3. Теплоємність діелектриків

Теплоємність тіла – фізична величина, яку розраховують як відношення малої кількості теплоти dQ , отриманої тілом, до відповідного підвищення його температури dT : $C = dQ/dT$.

Одиницею виміру теплоємності речовини в СІ є [Дж/К]. Теплоємність визначають для речовин у різних агрегатних станах (твердих тіл, рідини, газів), а також для ансамблів частинок і квазічастинок (наприклад, *електронного газу* в металах і напівпровідниках або *кристалічної ґратки*). Значення теплоємності залежить від природи матеріалу; найвищу теплоємність має вода – 4,2 кДж/(кг·К), а для переважної більшості твердих тіл – близько 1 кДж/(кг·К).

*Питома*ю називають теплоємність, віднесену до одиничної кількості речовини, яку можна вимірювати у кілограмах, кубічних метрах і молях. Залежно від цього розрізняють масову, об’ємну і молярну теплоємність.

Масова теплоємність C_m – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці маси речовини, щоб нагріти її на одиницю температури; й у СІ вона вимірюється у $[\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$. *Об'ємна* теплоємність C_V – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці об'єму речовини, щоб нагріти її на одиницю температури; у СІ вимірюється у $[\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}]$. *Молярна* теплоємність C_μ – це кількість теплоти, яку необхідно підвести до 1 моля речовини, щоб нагріти її на одиницю температури; у СІ вимірюється в джоулях, поділених на моль на кельвін $[\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})]$, а в системі Гауса $[\text{кал}/(\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{K})]$.

Внесок у теплоємність твердого тіла може бути як ґратковим, так і електронним. Із квантових причин *електронна теплоємність* навіть у металах за нормальних умов дуже низька, тому розглядатимемо тільки механізми ґраткової теплоємності, саме у контексті якої використовують поняття про *фонони* – кванти коливань кристалічної ґратки.

Пов'язані одне з одним пружні коливання атомів у кристалах можуть бути як хвилями, що поширюються у кристалі, так і стоячими хвилями. Простим прикладом таких коливань (фононів) можуть бути *звукові хвилі*, збуджені у кристалі, зокрема за допомогою п'єзоефекту. Як і будь-які хвилі, коливання ґратки характеризують за довжиною хвилі λ та частотою ω , при цьому в кристалі можуть поширюватися хвилі не з будь-якими значеннями λ і ω , а із заданим співвідношенням між частотою і довжиною хвилі: $\omega = \omega(k)$, де k – хвильове число (модуль хвильового вектора), $k = 2\pi/\lambda$.

Залежність $\omega(k)$ – основна характеристика коливань атомів у кристалі, знання якої дозволяє розраховувати теплові й електричні властивості кристала (теплоємність, коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, діелектричну проникність тощо). Однак варто зауважити, що уявлення про фонони є тільки однією з можливих моделей пояснення теплових властивостей твердих тіл.

Під час детального розгляду теплопровідності, як і у разі термічного розширення кристалів, треба враховувати ангармонізм – нелінійність коливань кристалічної ґратки. Однак для спрощеного пояснення явища теплоєм-

ності кристалів досить обмежуватися лінійними (гармонічними) моделями фононів.

Історично розвивалося кілька теорій ґраткової теплоємності твердого тіла:

Закон сталості теплоємності (закон Дюлонга–Пті) – виведений із класичних уявлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур.

Квантова теорія теплоємності Ейнштейна – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності.

Квантова теорія теплоємності Дебая ґрунтується на моделі коливань континууму і більше узгоджується з експериментами в околі низьких температур, ніж теорія Ейнштейна.

Динамічна теорія кристалічної ґратки Борна – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної ґратки, що охоплює і теорію теплоємності. Спрощену теорію Борна буде розглянуто у підрозд. 7.3.

Закон сталості теплоємності – це емпіричний закон, відповідно до якого *молярна теплоємність* різних твердих тіл за кімнатної температури однакова:

$$C_{\text{тв.т}} = 3R,$$

де R – універсальна газова стала. Важливо, що молярна теплоємність твердого тіла за нормальних і підвищених температур *у два рази перевищує теплоємність газу*: $C_{\text{газ}} = 3/2 R$ (рис. 7.5, а). Слід нагадати, що в одному молі досліджуваної речовини газ має таку саму кількість атомів, що й тверде тіло – це число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Відповідно до класичної статистики (тобто статистичної фізики, що ґрунтується на класичній механіці) на кожний степінь вільності частинки припадає в мольній теплоємності газу величина $R/2$; це правило називають законом *рівнорозподілу*. Частинка одноатомного газу має лише три степені вільності, тому молярна теплоємність газу має становити $3/2 R$ (тобто близько 12,5 Дж/(Кмоль·К)), або 3 кал/(моль·град)), що добре узгоджується з експериментом.

Вільні атоми газу мають лише кінетичну енергію, тобто кожен атом газу має по три степені вільності, й на кожний степінь вільності припадає по $k_B T/2$ (k – стала Больцмана, яка визначає зв'язок між температурою та енергією, $k = 1,4 \cdot 10^{23}$ Дж/К = $8,6 \cdot 10^{-5}$ еВ/К) енергії, тобто лише $3/2 k_B T$ на один атом. Оскільки в одному молі N_A атомів, то й молярна теплоємність газу дорівнює $3/2 R$ (рис. 7.6).

Пов'язаний у ґратці кристала атом під час своїх коливань має не тільки кінетичну, але і майже таку саму *потенціальну енергію*, тобто на атом у ґратці припадає у два рази вища енергія ($3kT$), з чого випливає закон сталості теплоємності: $C_{\text{тв.т}} = 3R$. Цей закон Дюлонга–Пті у *динамічній* постановці задачі виводять із припущенням, що кристалічні ґратки тіла складаються з атомів, кожний з яких здійснює *гармонічні коливання* у трьох напрямках, зумовлених структурою ґратки, причому коливання за різними напрямками *незалежні* одне від одного. Кожний атом утворює *три осцилятори* з енергією E , обчисленою за формулою $E = kT$, яка впливає з теореми про рівнорозподіл енергії за степенями вільності. Кожен осцилятор має один *ступінь вільності*, тому його середня кінетична енергія дорівнює $kT/3$. Оскільки коливання відбуваються гармонічно, то й середня *потенціальна енергія* дорівнює середній кінетичній, а повна енергія – відповідно їх сумі. Кількість осциляторів у одному молі речовини становить $3N_A$, а їх сумарна енергія дорівнює теплоємності тіла – звідси і випливає закон сталості теплопровідності.

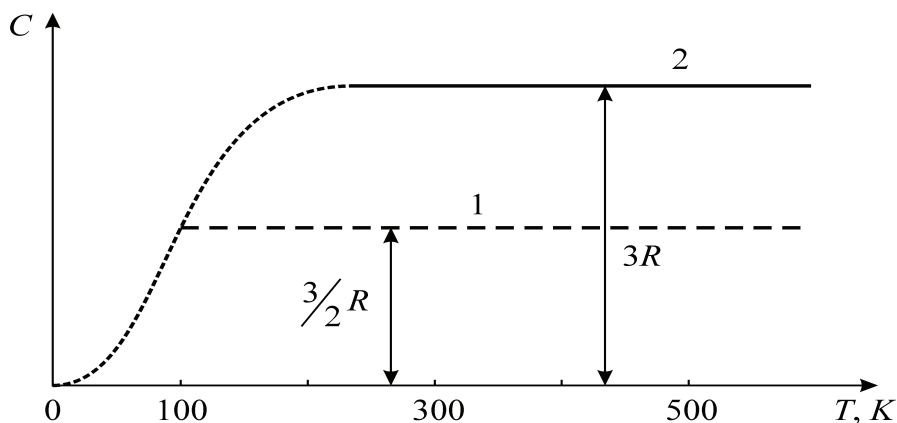


Рис. 7.6. Залежність молярної теплоємності від температури:
1 – для ідеального газу; 2 – ґраткова теплоємність твердих тіл

Таким чином, найпростіше уявлення про тепловий рух у кристалічній ґратці обмежується моделлю *незалежного* осцилятора.

Модель осцилятора і пружні хвилі. Динамічну поведінку пружних зміщень атомів (або іонів) описує *модель гармонічного* осцилятора (рис. 7.7), за якою частинка масою m пружно зв'язана з *нерухомою основою*. У разі змушеного зміщення частинки з рівноважного стану на відстань $+x$ або $-x$ виникає *сила* (зумовлена пружністю зв'язку), що прагне повернути частинку. Ця сила пропорційна зміщенню x і напрямлена у протилежний бік: $f = -cx$, де c – коефіцієнт пружності зв'язку, в цьому разі зв'язку атома у кристалічній ґратці. За пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції рухомої частинки $m(d^2x/dt^2)$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx.$$

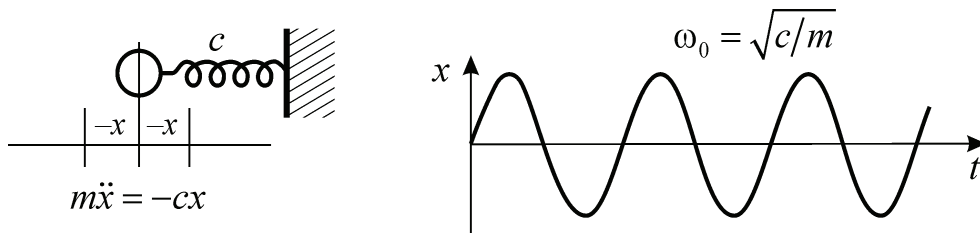


Рис. 7.7. Модель осцилятора й умовне зображення хвилі

Енергія відповідного осцилятора дорівнює виразу $U = \int cxdx = cx^2/2$, який описує параболічну потенціальну яму і розв'язком якого є *пружні гармонічні коливання* осцилятора: $x = x_0 \cos \omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin \omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно подати у вигляді $x = x_0 \exp(i\omega_0 t)$, де x_0 – амплітуда; ω_0 – власна частота коливань осцилятора,

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}.$$

Якщо частинка має електричний заряд q , то, крім хвилі пружних (механічних) коливань, виникають хвилі електромагнітного поля.

Таким чином, згідно з найпростішою моделлю ґраткової теплоємності, атом-осцилятор генерує хвилі, які поширюються у кристалі. Слід нагадати, що просторовою характеристикою елементарної хвилі є її довжина λ ,

вимірювана в метрах, [м], а часовою – період коливань T у секундах, [с]. У фізиці твердого тіла для характеристики хвильових процесів використовують *обернені* за розмірністю величини: кругову частоту хвилі $\omega = 2\pi/T$ [радіан·с⁻¹] і хвильовий вектор $k = 2\pi/\lambda$ [м⁻¹].

Із пружною хвилею також пов'язані поняття двох швидкостей. Першою є швидкість переміщення фази хвилі, або *фазова* $v_{\text{фаз}} = \omega/k$, що характеризує структуру хвилі, але не визначає швидкості перенесення енергії хвилі; другою – швидкість перенесення енергії, або *групова* (саме із цією швидкістю поширюється хвильовий пакет (група хвиль)): $v_{\text{гр}} = d\omega/dk$. Рівність $v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}}$ означає, що немає *дисперсії* в тому середовищі, де поширюється хвиля, тобто частота ω *прямо пропорційна* хвильовому вектору, зокрема немає дисперсії під час поширення електромагнітної хвилі (*фотонів*) у вакуумі: $v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}} = c = 3 \cdot 10^8$ м/с, де c – швидкість світла.

Пружні хвилі у кристалічній ґратці (фонони) дещо подібні до фотонів. У разі фононів зрозуміло, що саме коливається – коливальний рух зумовлюють частинки твердого тіла. Натомість коли йдеться про електромагнітні коливання, то звичні класичні уявлення, згідно з якими те, що не має маси, не може коливатися, непридатні. Електромагнітна хвиля (у найпростішому вигляді – це плоска хвиля заданої частоти) становить ще одну форму існування матерії – *електромагнітне поле*. Елементарною формою, з якої конструюються будь-які електромагнітні поля, є саме нескінченно протяжна у просторі й у часі хвиля.

Відповідно до закону сталості молярної теплоємності у кристалах, яка не залежить від типу атомів (або іонів) твердого тіла і температури, навіть ця порівняно проста модель однакових та незалежних один від одного осциляторів здатна пояснити особливість теплоємності.

Однак температурні дослідження теплоємності за низьких температур свідчать про різке зниження $C_{\text{тв.т}}(T)$, у разі наближення до абсолютного нуля ($T \rightarrow 0$) ґраткова теплоємність зовсім зникає ($C_{\text{тв.т}} \rightarrow 0$), що свідчить про суттєві недоліки простої моделі *класичного* осцилятора.

Залежність теплоємності твердих тіл від температури за низьких температур пояснимо за *квантовими* моделями Ейнштейна і Дебая.

Квантова теорія теплоємності Ейнштейна. Головним припущенням теорії є те, що атом-осцилятор у кристалічній ґратці є *квантовим*, а не класичним. Окрім того, як і у попередній моделі (рис. 7.7), осцилятори вважають *незалежними*.

Енергія квантового осцилятора з частотою ν поглинається (або випромінюється) лише частинами – квантами ($h\nu = \hbar\omega$), що схематично показано на рис. 7.8, *а*.

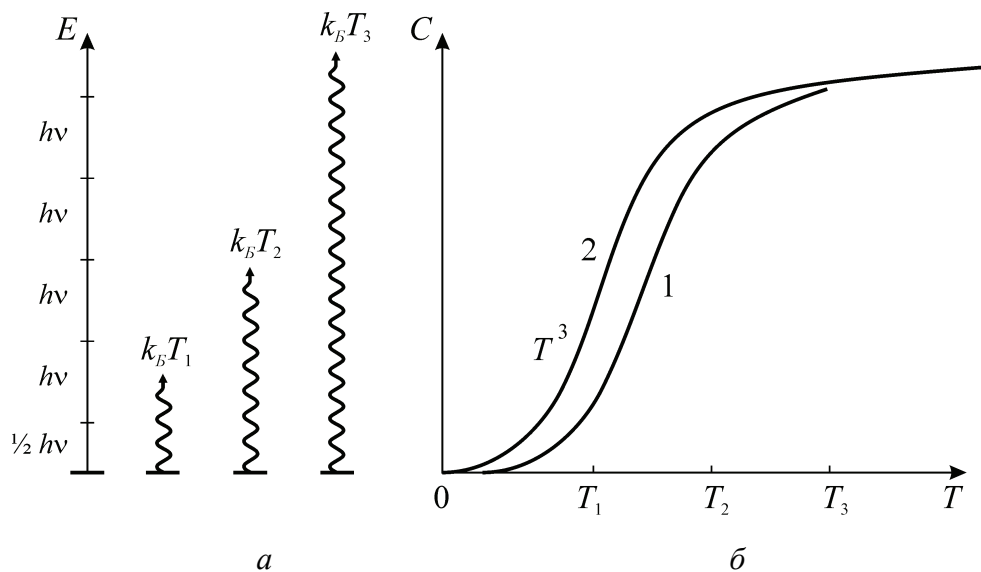


Рис. 7.8. Порівняння квантової моделі теплоємності незалежних осциляторів (крива 1) і моделі зв'язаних осциляторів (крива 2); дискретного осцилятора з неперервним (*а*); залежність теплоємності від температури (*б*)

У разі порівняно високої температури T_3 , коли тепловий рух більш інтенсивний і середня теплова енергія ґратки (kT_3) набагато перевищує квант енергії осцилятора ($kT_3 \gg \hbar\omega$), не важливо, чи є осцилятор квантовим, тому виконується класичний закон Дюлонга–Пті.

Однак за низької температури середня енергія теплового руху наближається до енергії квантового осцилятора: $kT_1 \sim \hbar\omega$. Звичайно, розподіл енергії між коливаннями ґратки є хаотичним, але все більша кількість квантових осциляторів не сприймають (і не випромінюють) енергію, тобто теплоємність має *зменшуватися* зі зниженням температури.

Саме цей результат і отримав Ейнштейн, спираючись у своїй теорії на припущення, що атоми у кристалічній ґратці поведуться як гармонічні

осцилятори, які не взаємодіють один з одним (тому частота коливань усіх осциляторів однакова). Кількість осциляторів у 1 молі речовини дорівнює $3N_A$, а їх енергія є квантованою. Відповідно до моделі, запропонованої Ейнштейном, близько температури абсолютного нуля теплоємність прямує до нуля, а за високих температур, навпаки, виконується закон Дюлонга–Пті.

Температурну залежність $C(T)$ відповідно до моделі Ейнштейна описують експонентою (рис. 7.8, крива 1), а за результатами експериментів – кубічною параболою: $C \sim T^3$. Це означає, що у кристалічній ґратці треба враховувати зв'язок між сусідніми атомами. Такі розрахунки зробив Дебай.

За моделлю Дебая можна оцінити внесок взаємодії атомів ґратки у теплоємність і правильно спрогнозувати за низьких температур таку теплоємність, яка буде пропорційною T^3 , враховуючи, що атоми-осцилятори у кристалічній ґратці пружно *зв'язані один з одним*, тому їх коливання є взаємозалежними.

Щоб пояснити вплив зв'язку атомів на частоти їх коливань, на рис. 7.9, а зображено дві моделі – вільного і зв'язаного маятників. Для вільного маятника власна частота коливань ω залежить лише від його довжини – цей маятник імітує розглянуті моделі незалежного осцилятора.

Модель Дебая порівнюють із двома пружно зв'язаними один з одним маятниками, коливальний процес яких більш складний: кожний з них має власну частоту ω , а також додаткову комбінаційну частоту Ω . Якби маятників було три, то для такої системи виникли б три характерні частоти. Очевидно, що для n маятників (що імітують кристалічну ґратку з n атомами) характерних частот коливань буде вже $n + 1$.

Для подальшого пояснення моделі Дебая доцільно розглянути також коливання закріпленої на кінцях струни завдовжки l (рис. 7.9, б). Основний «тон» звуку із частотою ω_0 відповідає довжині пружної хвилі $\lambda = 2l$. Обертони $2\omega_0, 3\omega_0, \dots$ мають довжину хвилі відповідно $l, 2l/3, \dots$. Залежність кругової частоти ω від оберненої довжини хвилі (модуля хвильового вектора $k = 2\pi/\lambda$) показано на рис. 7.9, в.

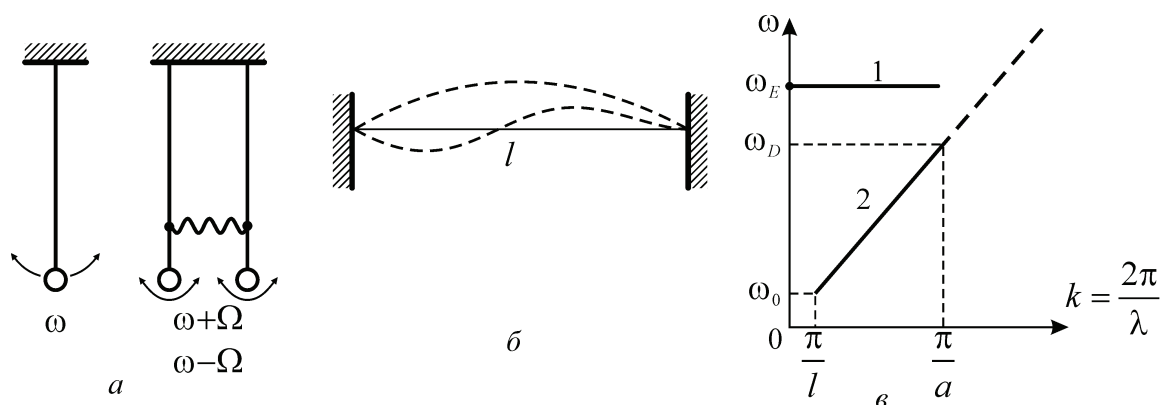


Рис. 7.9. Модель Дебая:

a – поодинокий та два зв'язані маятники; *б* – коливання струни – основний тон та перший обертон; *в* – залежність частоти коливання струни від її довжини; ω_E – частота незв'язаного осцилятора (l); залежність $\omega(k)$ – для зв'язаних осциляторів (2) з максимальною частотою ω_D

У моделі Дебая розглянуто рух центрів мас пов'язаних між собою N елементів ґратки. Цей складний рух (коливання ґратки) вважають еквівалентним руху $3N$ одновимірних гармонічних осциляторів, координати яких називають нормальними координатами, а їх коливання – нормальними коливаннями.

Внутрішня енергія і теплоємність твердого тіла складаються з адитивних внесків окремих нормальних коливань. Для виведення формули, яка описує залежність теплоємності від температури, необхідно знати частотний спектр нормальних коливань, який можна розрахувати теоретично: у разі простої ґратки розв'язок містить три частотні (акустичні) гілки залежності $\omega(k)$, які відповідають трьом можливим незалежним орієнтаціям вектора поляризації хвиль ґратки, тобто трьом типам пружних хвиль, порушених у ґратці (двом поперечним і одній поздовжній).

Характеристику $\omega(k)$ називають законом дисперсії, який для моделі Ейнштейна полягає у тому, що частота ω_E від k не залежить (лінія 1 на рис. 7.9, в). Навпаки, згідно з моделлю Дебая закон дисперсії характеризується похилою лінією 2. Залежність $\omega_D(k)$ так само лінійна, як і для струни, але вона *обривається* за значенням абсциси π/a , тобто на довжині хвилі $\lambda = 2a$, тому що у кристалі немає фізичного носія для більш коротких хвиль.

Таким чином, за низьких температур енергія кристала з підвищенням температури T збільшується внаслідок дії двох чинників: зростання середньої енергії kT нормальних коливань пропорційно T і зростання кількості збуджених коливань пропорційно T^3 . З огляду на це в цілому енергія кристала збільшується пропорційно T^4 : $E_{\text{гр}} \sim T^4$.

Отже, теплоємність ґратки $C \sim dE/dT$ пропорційна кубу температури: $C \sim T^3$, що добре узгоджується з експериментом.

За високих температур усі нормальні коливання ґратки вже збуджені, тому подальше підвищення температури вже не може призводити до збільшення їх кількості. Внаслідок цього за високих температур зростання енергії твердого тіла може відбуватися лише за рахунок підвищення ступеня збудження нормальних коливань, що спричиняє збільшення їх середньої енергії kT лінійно з T , тому й зміна енергії тіла в цілому має бути пропорційною T : $E_{\text{гр}} \sim T$, а теплоємність тіла $C \sim dE/dT$ не повинна залежати від T : $C = \text{const}$.

Отже, у межах високих температур теплоємність прямує до значення $3R$ – відповідно до закону Дюлонга–Пті.

Характерну температуру θ_D називають *температурою Дебая*, нижче від якої квантовий характер коливань кристалічної ґратки стає визначальним. Таким чином, θ_D вказує на наближену температурну границю, нижче якої починають діяти квантові ефекти. Використовуючи фундаментальні константи (сталу Планка h і сталу Больцмана k), температуру Дебая можна виразити через частоту Дебая: $\omega_D = 2\pi\nu_D$. Справді, аналогічно до рівняння $kT = h\nu$ можна визначити $k\theta_D = h\nu_D$, так що $\theta_D = (h/k)\nu_D$, або $\theta_D = (\hbar/k)\omega_D$.

Для різних кристалів значення дебаївської частоти ν_D перебувають у межах $10^{13} \dots 10^{14}$ Гц, тобто в інфрачервоному діапазоні спектра електромагнітних хвиль.

Уважають, що за температури Дебая збуджуються майже всі моди (типи) коливань у певному твердому тілі. Під час подальшого підвищення температури нові моди коливань не з'являються, а лише підвищується амплітуда вже наявих коливальних мод, тобто їх середня енергія з підвищенням температури збільшується.

Для різних кристалів значення θ_D може сильно відрізнятися: для найважливіших кристалів електроніки – кремнію $\theta_D = 650$ К, германію $\theta_D = 380$ К і кварцу $\theta_D = 250$ К; для лужно-галоїдних кристалів θ_D варіюється від значення $\theta_D = 730$ К для LiF до $\theta_D = 100$ К для RbI. Найвищу температуру Дебая має алмаз: $\theta_D = 1860$ К, відповідно у ньому найвища й дебаївська частота.

Теорію Дебая можна простежити під час експерименту, враховуючи, що температура Дебая характеризує не лише теплоємність, але й інші властивості твердого тіла (теплопровідність, теплове розширення, температуру плавлення, пружні властивості тощо).

У динамічній теорії Борна для розрахунку теплоємності враховують атомну будову твердих тіл зі значно більшою точністю, ніж теорія Дебая, при цьому тверде тіло розглядають як ґратку, що складається з точкових мас, пружно з'єднаних між собою. Розглядають не лише близькі до певного атома сили, але й сили, що діють між атомами *на більших відстанях*. У разі найбільш простої моделі, якою є одновимірна модель із центральними силами, можна показати, що припущення Дебая щодо дисперсії швидкості пружних хвиль неправомірне. Однак у разі *низьких температур* урахування дисперсії не змінює дебаївського закону про те, що температурна залежність ґраткової теплоємності кубічна: $C \sim T^3$.

7.4. Теплопровідність діелектриків

Теплопровідність – це перенесення теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху від більш нагрітої до менш нагрітої частини речовини. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм перенесення теплоти залежатиме від агрегатного стану речовини, що зумовлено прагненням системи зайняти більш близький стан до термодинамічної рівноваги, що виражається у вирівнюванні температури.

Коефіцієнтом теплопровідності називають кількісну оцінку здатності конкретної речовини проводити тепло. У стаціонарному режимі потік

тепловій енергії, що передається за допомогою теплопровідності, пропорційний градієнту температури (закон теплопровідності Фур'є):

$$\Delta Q = -\lambda \operatorname{grad} T,$$

де ΔQ – вектор потоку тепла, тобто кількість енергії, що проходить за одиницю часу через одиницю площі, перпендикулярної напрямку перенесення тепла; λ – коефіцієнт теплопровідності (який іноді називають просто теплопровідністю); T – температура.

У спрощеній моделі (в інтегральній формі) йдеться про стаціонарний потік тепла від однієї грані паралелепіпеда до другої, а формулу теплоперенесення запишемо так:

$$P_{\text{теп}} = -\frac{\lambda s \Delta T}{h},$$

де $P_{\text{теп}}$ – повна потужність теплових втрат; s – площа перерізу паралелепіпеда; ΔT – перепад температур граней; h – довжина паралелепіпеда, тобто відстань між гранями.

У разі перенесення електричного заряду (електропровідності), крім питомої провідності σ , широко використовують також обернену величину – електроопір $\rho = 1/\sigma$, а для теплоперенесення – *тепловий опір*: $w = 1/\lambda$.

Варто також зауважити, що як теплопровідність λ_{ij} , так і обернена до неї фізична величина w_{ij} (тепловий опір) для анізотропних кристалів поведуться як матеріальні (симетричні) тензори другого рангу й можуть бути описані поверхнею другого порядку (мають вигляд еліпсоїда).

Теплова енергія може переноситися *електронами*, а також поширюватися за допомогою пружних хвиль (*фононів*). Для різних твердих тіл теплопровідність може розрізнятися в тисячі разів.

У *металах* теплопровідність порівняно велика і домінує електронний характер перенесення тепла (понад 90 %). За нормальної температури (близько 300 K) найбільшу теплопровідність серед металів має срібло: $\lambda = 430$ Вт/(м·К); дещо поступаються сріблу мідь – 390 Вт/(м·К), золото – 320 Вт/(м·К) та алюміній – 230 Вт/(м·К); в інших металах і сплавах $\lambda < 100$ Вт/(м·К).

У напівпровідниках механізм теплоперенесення переважно фононний (гратковий) і за значенням теплопровідності для нормальних умов зазвичай поступається електронній теплопровідності металів. Наприклад, за температури ~ 300 K для кремнію (Si) $\lambda = 150$ Вт/(м·K), для германію (Ge) $\lambda = 70$ Вт/(м·K) і для арсеніду галію (GaAs) $\lambda = 40$ Вт/(м·K). Окрім того, фононна теплопровідність у напівпровідниках та діелектриках суттєво залежить від температури. Температурний хід теплопровідності для трьох найбільш важливих у мікроелектроніці кристалів – Si, Ge та SiO – показано на рис. 7.10.

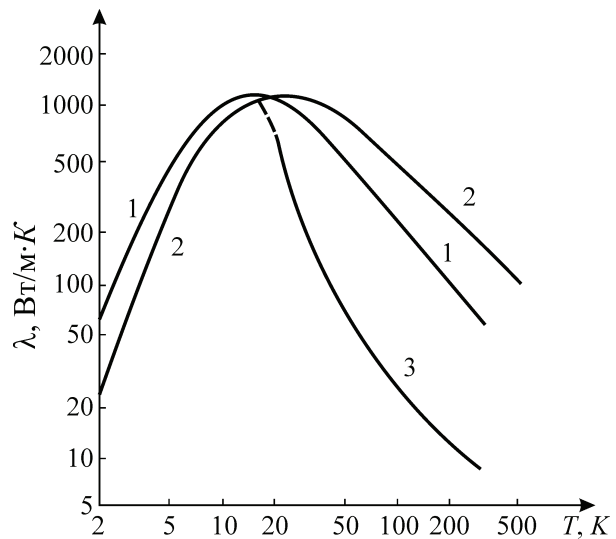


Рис. 7.10. Температурна залежність теплопровідності для кристалів:
1 – германію;
2 – кремнію; 3 – кварцу

У діелектриках теплопровідність виключно фононна, але іноді вона досить велика: для оксиду берилію BeO $\lambda = 80$ Вт/(м·K), для оксиду магнію MgO $\lambda = 60$ Вт/(м·K), для сапфіру α -Al₂O₃ $\lambda = 40$ Вт/(м·K), для полікору Al₂O₃ $\lambda = 30$ Вт/(м·K). Нещодавно розроблено кераміку нітриду алюмінію AlN, яка має найбільшу серед технічних діелектриків теплопровідність – 180 Вт/(м·K). Названі діелектрики використовують в електронних приладах, коли треба забезпечити високу теплопровідність діелектричної підкладки або діелектричного прошарку.

Проте у більшості діелектриків фононна теплопровідність за нормальної температури у десятки разів менша, ніж електронна теплопровідність металів. Наприклад, для хлориду натрію NaCl $\lambda = 6$ Вт/(м·K), для кристалів кварцу SiO₂ $\lambda = 14$ Вт/(м·K), а для кварцового скла – ще нижча (1 Вт/(м·K)).

Однак серед твердих тіл найвищий коефіцієнт теплопровідності за нормальної температури має не метал, а діелектрик *алмаз*, зокрема за температури 300 K у ньому $\lambda > 1000$ Вт/(м·K), що можна пояснити теорією

коливань кристалічної ґратки. Докладний розгляд ґраткового механізму теплопровідності потребує уявлень про фонони. Основні експериментальні спостереження щодо перенесення теплоти такі:

1. Сполуки легких елементів, наприклад алмаз С, AlN, BeO чи MgO, характеризуються високою теплопровідністю, оскільки мають порівняно *малу атомну масу і високі модулі пружності*. Ці фактори приводять до високої швидкості поширення пружних хвиль, що й зумовлює підвищену фононну теплопровідність.

2. Стекла й інші аморфні матеріали мають низьку теплопровідність порівняно з їх кристалічними модифікаціями, тому що пружні хвилі у не-впорядкованих структурах поширюються гірше, ніж у структурах із високою впорядкованістю.

3. Підвищення температури приводить до зниження теплопровідності всіх кристалічних твердих тіл, оскільки підвищується інтенсивність хаотичних теплових коливань кристалічної ґратки, які відбивають і розсіюють пружні хвилі.

Механізм ґраткової теплопровідності. Теплова енергія твердого тіла зосереджена у пружних коливаннях його частинок. Для *довгих хвиль* (порівняно зі сталою кристалічної ґратки) швидкість поширення коливань дорівнює швидкості звуку і становить кілька кілометрів за секунду. Швидкість звуку легко вимірюють у твердих тілах за допомогою двох п'єзоелементів (один служить випромінювачем ультразвуку, а другий – приймачем сигналу). Для кристалів кварцу швидкість звуку $v_{зв} = 4 \dots 6$ км/с (залежно від орієнтації кристалу й поляризації коливань), для германію $v_{зв} \approx 5$ км/с і для кремнію $v_{зв} \approx 9$ км/с.

Для *коротких* («теплових») хвиль швидкість поширення у кристалі значно зменшується, але за абсолютним значенням залишається досить великою для «ідеального механізму» поширення теплоти. Натомість тепловий *опір* реального кристалу залишається значним, а теплопровідність зазвичай невелика.

Причину цієї невідповідності П. Дебай пояснив розсіюванням теплових хвиль під час їх руху в кристалі. Максимум енергії в тепловому спектрі

припадає на короткі хвилі з граничною довжиною, порівнянною з міжатомними відстанями. Чим менша довжина хвиль, тим більшим стає їх розсіювання на статичних дефектах (неоднорідностях структури), зумовлених домішками, мозаїчністю структури і механічними деформаціями.

Звукові хвилі поширюються у твердих тілах без помітного розсіювання тому, що довжина звукових хвиль значно більша від розмірів атомарних і мікроскопічних дефектів структури (довгі звукові хвилі лише відбиваються на поверхні тіла). Для звукових хвиль тверді тіла становлять *прозорі середовища*, тоді як хвилі, які відповідають високочастотній області спектра (саме до них належать теплові коливання), інтенсивно розсіюються на неоднорідностях структури мікроскопічного й атомарного масштабу, кількість яких у реальних кристалах збільшується зі зменшенням масштабу дефектів. Згляду на це для коротких акустичних хвиль ті самі прозорі для світла кристали становлять «мутні» *середовища*, в яких пружні хвилі зазнають багаторазового дифузійного розсіювання, що й знижує ефективну швидкість поширення коротких хвиль, подібно до того, як зіткнення частинок знижує швидкість дифузії в газах, хоча абсолютне значення швидкості поступального руху частинок може залишатися великим.

Проте лише розсіювання теплових хвиль на статичних дефектах структури або їх відбиття від поверхні кристалів недостатньо для пояснення теплового опору. За результатами аналізу залежності теплопровідності від концентрації дефектів структури можна зробити висновок, що значне розсіювання теплових хвиль має відбуватися і в ідеальному кристалі, майже позбавленому статичних неоднорідностей. Таке розсіювання можливе тільки на *динамічних неоднорідностях* кристала, зумовлених тепловим рухом. Отже, має відбуватися *взаємне розсіювання самих теплових хвиль на теплових коливаннях – фононах*.

Збуджений стан кристалічної ґратки передбачає існування «ідеального» газу фононів, тому для якісного розгляду теплопровідності використовують результати, отримані в кінетичній теорії газів:

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l = \frac{1}{3} C v^2 \tau,$$

де C – теплоємність; v – середня швидкість частинок; l – середня довжина вільного пробігу (до зіткнення з іншою частинкою); τ – час вільного пробігу.

Фонони часто порівнюють із газом, але, на відміну від газу, в якому кількість молекул постійна (молекули не проникають через стінки судини), фонони можуть як з'являтися, так і зникати на поверхні зразка, а отже, здатні не лише відбиватися від поверхонь кристалічного зразка, але й поглинатися (зароджуватися) на його кінцях, передаючи свою енергію навколишньому середовищу.

У гармонічному наближенні теплового хаотичного руху пружних хвиль фонони поширюються без взаємодії – за принципом суперпозиції полів. Пружні лінійні хвилі, які залежать від пружних зміщень частинок, рухатимуться незалежно одна від одної, тому в гармонічному наближенні немає термічного розширення кристалів ($\alpha = 0$), в ідеальному нескінченному кристалі – й теплового опору ($w = 0$, тобто $\lambda \rightarrow \infty$). Тепловий потік у кристалі за таких умов подібний до перенесення тепла за рахунок конвекції в газі, що проходить крізь відкритий на кінцях циліндр.

Для пояснення можливості перерозподілу енергії між різними хвилями і встановлення теплової рівноваги у кристалі необхідно допустити *ангармонізм*, тобто нелінійність теплових коливань атомів, коли порушується закон пропорційності між зміщенням частинки від рівноважного стану, спричиненого тепловим рухом, і пружною силою, що повертає частинку (порушується закон Гука). Отже, у разі зіткнення фононів треба враховувати ангармонізм.

Можливі два процеси такого зіткнення: нормальні процеси (N -процеси) і процеси перекидання (U -процеси).

Нормальний процес розсіювання – це таке фононне зіткнення, за якого початковий і кінцевий квазіімпульси фононів дорівнюють один одному. Під час такого зіткнення двох фононів утворюється один фонон зі збереженням сумарних енергій та імпульсу обох фононів, а отже, напрямку передавання теплової енергії, тому теплового опору не виникає.

Тепловий опір (і суттєве обмеження теплоперенесення) виникає за рахунок іншого процесу розсіювання – *перекидання*, коли імпульси почат-

кового і кінцевого фононів після зіткнення відрізняються ненульовим вектором оберненої ґратки. Енергія під час зіткнення зберігається, але закон збереження квазіімпульсу стає специфічним – змінюється напрямок руху фононів. Саме такі U -процеси і спричиняє тепловий опір у кристалах.

У разі низьких температур реалізується передусім нормальний процес розсіювання, тому чим нижча температура, тим вищою має бути ґраткова теплопровідність. Іноді вплив низьких температур на закон збереження квазіімпульсу виражають твердженням, що за досить низьких температур (коли домінуючими процесами розсіювання є нормальні процеси) ґраткова теплопровідність прямує до нескінченності.

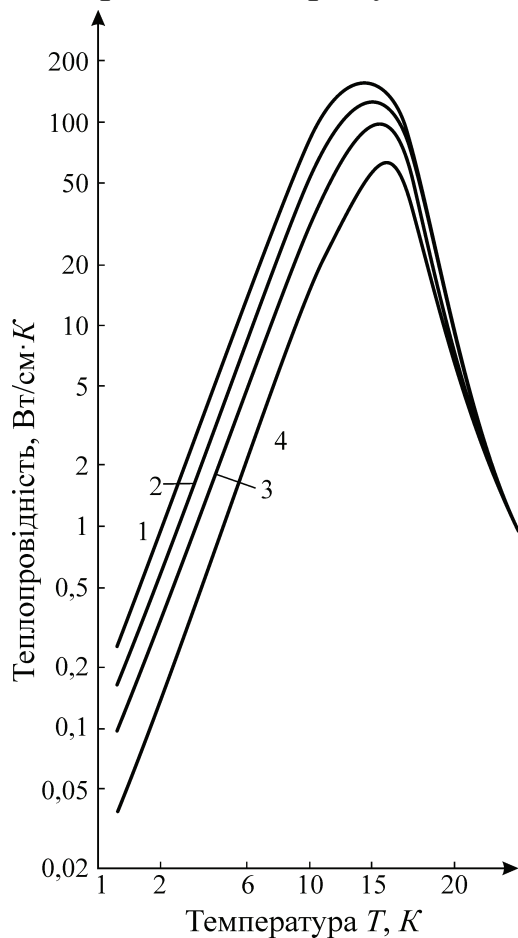


Рис. 7.11. Низькотемпературна ґраткова теплопровідність чистих кристалів діелектрика LiF для зразків різних розмірів, мм²: 1 – 8×6; 2 – 4×4; 3 – 2×2; 4 – 1×1

Зі зниженням температури кількість фононів, здатних узяти участь у процесах перекидання, спадає за експонентою. Без процесів перекидання теплопровідність мала б нескінченно велике значення. Типові експериментальні криві температурної залежності теплопровідності чистих діелектричних кристалів різного розміру показано на рис. 7.11.

Нижче за температуру близько 10 К теплопровідність обмежена розсіюванням пружних хвиль *на поверхні* кристалів. За низьких температур залежність $\lambda(T)$ виникає винятково за рахунок питомої теплоємності, пропорційної T^3 , причому чим більший поперечний переріз зразка, тим вища його теплопровідність.

Із підвищенням температури до близько 15 К починають помітно діяти U -процеси (перекидання), а тепло-

провідність, досягши максимуму, – зменшуватися. Максимумом теплопровідності вважають момент, коли довжина вільного пробігу, яка відповідає фонон-фононному розсіюванню, стає порівнянною з довжиною вільного пробігу, що відповідає розсіюванню на поверхні. За умови подальшого підвищення температури теплопровідність швидко (за експоненціальним законом) спадає, оскільки стрімко зростає частота фонон-фононного розсіювання.

Ймовірність розсіювання окремого фонона, який робить внесок у тепловий потік, тим вища, чим більша кількість інших фононів, на яких він може розсіятися, тому час релаксації τ має зменшуватися з підвищенням температури. Крім того, оскільки за високих температур питома теплоємність уже майже не залежить від температури (закон Дюлонга–Пті), то варто очікувати, що і теплопровідність спадатиме з підвищенням температури в діапазоні високих температур, що підтверджується під час експерименту. Теплопровідність, вища за 100 К, зазвичай зменшується з підвищенням температури за законом Ейкена:

$$\lambda \sim 1/T^x,$$

де $1 < x < 7$. Певна невизначеність степеня x у цьому емпіричному законі виникає через «конкуренцію» між різними процесами розсіювання фононів.

Отже, температурна залежність теплопровідності в широкому діапазоні температур має бути такою: у разі дуже низьких температур теплопровідність обмежується температурно-незалежними процесами розсіювання, зумовленими геометрією зразка і чистотою речовини, з якої його виготовлено, тому вона зростатиме пропорційно T^3 (так само, як і питома теплоємність). Це зростання продовжується доти, поки не буде досягнуто температури, за якої процеси перекидання (U -процеси) стають настільки інтенсивними, що довжина вільного пробігу теплових хвиль виявляється малою. У цій точці теплопровідність досягає максимуму, а потім вона починає швидко спадати спочатку експоненціально завдяки зростанню частоти процесів перекидання з підвищенням температури, потім більш повільно (рис. 7.11), оскільки за високих температур з'являється дуже велика кількість фононів, здатних узяти участь U -процесах розсіювання.

7.5. Поляризація піроелектриків

У деяких діелектриках електрична поляризація може завжди або довгостроково існувати, якщо немає прикладеного ззовні електричного поля. Цей поляризований стан може бути як енергетично вигідним (стабільним і досить стійким до зовнішніх впливів), у цьому разі поляризацію називають «спонтанною», так і метастабільним (порушеним), тоді її називають «залишковою» (електретною).

У спонтанно поляризованих діелектриках теплова енергія може перетворюватися на електричну енергію за рахунок *піроелектричного ефекту*, тобто зміни власної поляризації діелектриків під час їх нагрівання або охолодження. Отже, піроелектрик, як і п'єзоелектрик, є *твердотільним перетворювачем енергії*, тільки п'єзоелектрик є електро механічним (або, навпаки, механоелектричним) перетворювачем, а піроелектрик – теплоелектричним (або електротепловим).

Таке перетворення енергії у твердому тілі можливе лише за умови, що діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є *поляризованим*. Однак ця властивість без зовнішніх впливів ніяк не проявляється, оскільки, якщо не змінюється температура, «власна» (спонтанна) поляризованість цілком скомпенсована електричними зарядами, які осідають на поверхні полярного діелектрика або на електродах.

Власна (внутрішня) поляризація піроелектрика проявляється лише у разі динамічної (тимчасової) зміни зовнішніх умов. Як зазначено в розд. 6, *зміна механічних напружень* приводить до п'єзоелектричної поляризації полярного діелектрика, а *зміна температури* полярної речовини – до піроелектричної поляризації.

Через підвищення або зниження температури полярного діелектрика змінюється інтенсивність теплового руху частинок у ньому, орієнтація та відстань між полярними молекулами, а отже й спонтанна поляризованість. Унаслідок цього на поверхні полярного діелектрика з'являються *нескомпенсовані* електричні заряди. Якщо піроелектричний елемент під'єднаний до вхідного опору підсилювача, то через цей опір проходить *піроелектричний струм*. У разі розімкненого кристала на ньому з'являється *піроелек-*

трична напруга, але згодом, якщо температура піроелектрика надалі не змінюється, піроелектричний струм (або піроелектричний потенціал) поступово зменшується до нуля.

Піроелектричний ефект було описано ще у стародавніх наукових працях (згадано близько 2000 років тому грецьким філософом Плінієм). Виникав цей ефект переважно у напівкоштовному мінералі *турмаліні* (згодом такі кристали було названо електричними). Префікс «піро-» походить від грецького слова «вогонь», оскільки ефект проявлявся під час нагрівання турмаліну на вогні, коли починалася генерація електричних зарядів, супроводжувана потріскуванням – електричними розрядами. Крім того, нагрітий турмалін притягував будь-які дрібні частинки. Сучасні вимірювання показали, що зміна температури лише на 10 К призводить до появи на тонкій (близько 1 мм) пластинці турмаліну електричного потенціалу до 1 кВ. Слід зауважити, що турмалін – це порівняно слабкий піроелектрик. У піроелектричному кристалі, який має великий пірокоефіцієнт, навіть за рахунок незначного нагрівання кристала може відбутися його електричний пробій.

Як *електричне явище* піроефект винайшов близько 200 років тому Епінус, але основні аспекти симетрії та фізичний механізм піроефекту описав на початку ХХ століття Фогт. Як серед мінералів, так і серед штучно синтезованих кристалів піроелектрики трапляються порівняно рідко. До піроелектриків-мінералів належать, передусім, турмаліни (алюмоборосилікати типу $\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{B}_3\text{Si}_6(\text{OOH})_{30}]$ з різними домішками), а до синтетичних піроелектриків – сульфат літію $\text{LiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ніобат літію LiNbO_3 , виннокислий калій $\text{K}_4\text{C}_8\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ та ін.

Піроелектриками є всі широкозонні напівпровідники типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdS , ZnO та ін., але піроефект у них незначний), а також кристалічний цукор $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$, завдяки чому його використовують у гомеопатичних ліках.

Усі *сегнетоелектрики* потенційно є піроелектриками, тому що вони спонтанно поляризовані. Щоб застосовувати сегнетоелектрик як піроелектричний елемент, його необхідно монодоменізувати, інакше піроефект, що відбувається у багатьох по різному орієнтованих сегнетоелектричних

доменах, взаємно компенсується. Монодоменізацію сегнетоелектриків можна здійснити різними способами, зокрема температурною поляризацією. У сучасній технології отримання піроелектричних кристалів-сегнетоелектриків розроблено методи вирощування кристалів, за яких відразу забезпечується їх монодоменна структура.

Піроелектрики застосовують в електроніці як унікально чуттєві *неохолоджувані датчики температури* (сенсори) і в інфрачервоних детекторах теплового випромінювання. Порівняно з напівпровідниковими сенсорами температури піроелектричні сенсори мають низку переваг: працюють за кімнатних температур (неохолоджувані термодатчики); мають широкий частотний діапазон за чутливістю; піроелектричні матеріали економічні (не вимагають високої чистоти). Численні технічні застосування стимулювали швидкий розвиток фізики піроелектриків, а також піроелектричного матеріалознавства. Натеper синтезовано і досліджено десятки нових піроелектриків, причому чимало з них уже набули технічного застосування.

Визначення піроелектричного ефекту. Піроэффект зумовлений температурною зміною *спонтанної поляризації полярних кристалів*, але й може бути штучно індукованим у *будь-яких твердих діелектриках*, якщо до них ззовні прикладене електричне поле. Без зовнішнього електричного поля і механічних впливів зміна поляризованості з температурою можлива лише у кристалах, в яких ця поляризованість виникає спонтанно: P_c . Так, за нормальних умов (близько 300 K), спонтанна поляризованість спеціально синтезованих піроелектричних кристалів така: у ніобаті літію $P_c = 100$ мкКл/см², у сульфаті літію $P_c = 6$ мкКл/см², у виннокислому калії $P_c = 80$ мкКл/см², у природному кристалі турмаліну $P_c = 17$ мкКл/см².

Піроелектрика, як і п'єзоелектрика, залежить від особливостей симетрії кристалів. Для прояву п'єзоелектричних властивостей необхідною умовою є відсутність центра симетрії у структурі кристалів, тоді як піроелектричний ефект можливий лише в тих кристалах, що мають особливий елемент симетрії – *полярну вісь*. Саме ця вісь забезпечує ацентричність полярного кристала, так що будь-який піроелектрик повинен мати й п'єзоелектричні властивості (але не навпаки).

Із 20 п'єзоелектричних класів кристалів (описаних у табл. 6.3) піроелектричними є лише 10 класів; які позначають так: 1, 2, 3, 4, 6, m , $2m$, $3m$, $4m$ і $6m$ (див. рис. 1.29 у підрозд. 1.3).

Крім кристалів, піроелектричні властивості притаманні й *поляризованій сегнетокераміці*, якій в умовах підвищеної температури і під дією прикладеного ззовні електричного поля можна зорієнтувати домени (спонтанно поляризовані мікроділянки) так, що після охолодження до нормальної температури й вимикання поля залишається *поляризована піроактивна структура*, яка має симетрію $\infty \cdot m$ (∞ – вісь симетрії нескінченного порядку). Завдяки механічній міцності й хімічній стійкості поляризовану сегнетокераміку теж використовують у пірометрії, хоча її чутливість може поступатися полярним кристалам-сегнетоелектрикам.

Модель піроелектричного ефекту. Механізм піроелектрики можна пояснити найпростішою моделлю *одновимірного монокристала*, в якому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рис. 7.12 як полярна молекула-диполь.

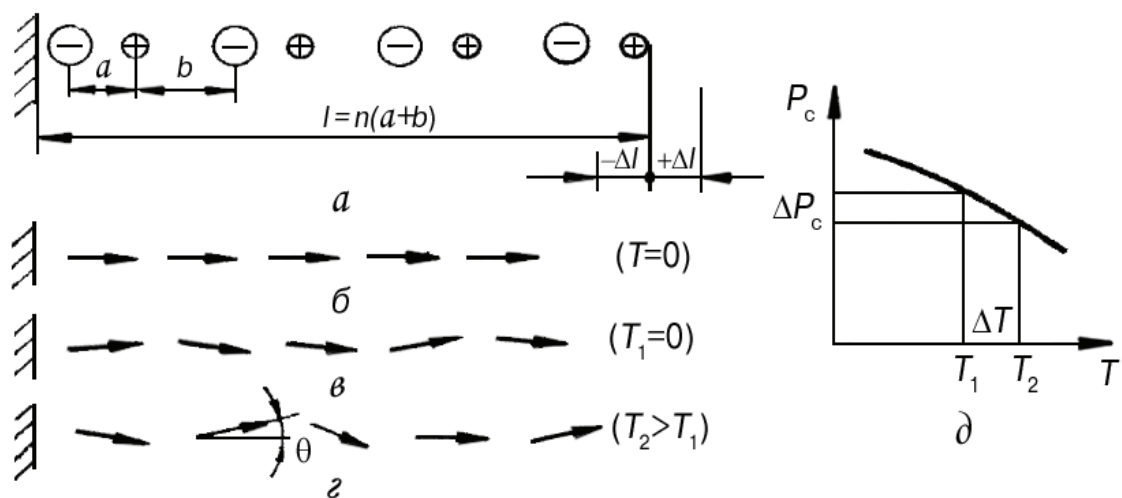


Рис. 7.12. Одновимірна модель піроелектричного кристала: *a* – система полярних двохіонних молекул; *б* – орієнтація дипольних моментів молекул без теплового руху; *в*, *г* – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; *д* – залежність спонтанної поляризованості від температури

Спонтанний електричний момент P_c зумовлений сумою елементарних моментів p_0 однаково напрямлених диполів. У моделі піроелектрика

(рис. 7.12, а) передбачено, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, яка складається з пари іонів, розділених відстанню a , більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані b . Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу $A^{II}B^{IV}$, які належать до піроелектричного класу точкової симетрії $6m$.

У наведеній моделі одновимірного піроелектрика має виникати також і *п'єзоефект*, який, поряд з основним механізмом піроелектричної поляризації, робить внесок у піроелектрику. Справді, механічне розтягання або стиснення дипольного ланцюжка приводить до зміни питомого електричного моменту: $P \sim \Delta/l$. Отже, не лише із загальних міркувань, але й із цієї моделі бачимо, що піроелектрик має п'єзоелектричні властивості (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів був би несправедливим).

Двохатомні полярні молекули на рис. 7.12, б замінено стрілками, які показують напрямок дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури $T = 0$ диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями ґратки можна знехтувати). З підвищенням температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове розупорядкування диполів, а по-друге, – теплове розширення кристала. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми приводять до зменшення спонтанної поляризованості P_c з підвищенням температури T (рис. 7.12, д). Перший механізм проявляється в усіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, а другого – термічного розширення піроелектрика – під час експерименту можна уникнути, усунувши механічні деформації кристала (наприклад, розмістивши тонкий шар кристала на твердій підкладці, яка не деформується).

Температурну зміну P_c лінійних піроелектриків – таких кристалів, як турмалін або сульфат літію – зумовлено передусім тепловим розширенням (а під час охолодження – стисненням) кристала. Цей піроефект, зумовлений п'єзоелектричним перетворенням термодеоформацій, називають *вторинним*.

Температурну зміну P_c нелінійних піроелектриків, до яких належать усі сегнетоелектрики, спричиняють переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного впорядкування зумовлює *первинний піроефект*.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури (dP_c/dE) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора ΔP зміні температури ΔT зумовлена тим, що електричний момент кожного диполя змінюється на $\Delta p = p_0(1 - \cos\theta)$. Оскільки кут θ малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху ($\theta \sim kT$), тому зміна температури на невелике значення $\Delta T = T_2 - T_1$ відповідно змінює поляризованість $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$, де γ_1 – пірокоефіцієнт, який відповідає первинному піроефекту.

Для вторинного піроефекту пропорційність зміни ΔP до зміни ΔT випливає з лінійного закону термічного розширення $\Delta l = \beta \Delta T$, де β – коефіцієнт термічного розширення, а також із рівняння п'єзоефекту $\Delta P = e \Delta l / l$, де e – п'єзоелектрична константа деформації, у результаті чого отримуємо лінійне рівняння вторинного піроефекту: $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$.

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості $\Delta P = (\gamma_1 + \gamma_2) \Delta T$.

Оскільки температура T – скаляр, а поляризованість P – вектор, то й пірокоефіцієнт $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ становить також *векторну величину*, але це особливий, «матеріальний», а не «силовий» вектор (як вектори напруженості полів E , D або P). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери (рис. 7.13), розміщеної на площині m й описаної рівнянням $P(\varphi) = P \cos\varphi$, де φ – кут, під яким із кристала вирізують пластинку, в якій досліджують піроефект. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напрямку спонтанної поляризованості ($\varphi = 0$), має максимальні піроелектричні властивості, тоді як у зрізі кристала, паралельному P_c ($\varphi = \pi/2$), піроефекту немає.

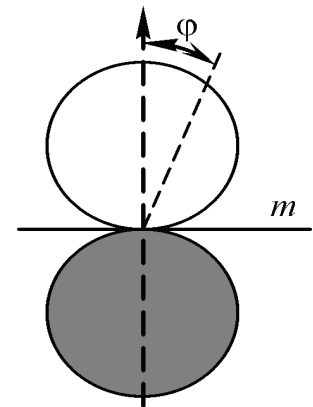


Рис. 7.13. Вказівна поверхня вектора піроелектричного коефіцієнта (темною сферою показано від'ємний коефіцієнт)

Аналогічно до коефіцієнта електромеханічного зв'язку $K_{\text{ем}}$ п'єзоелектриків можна знайти коефіцієнт електротеплового перетворення $K_{\text{ет}}$ піроелектрика ($K_{\text{ет}}^2$ відіграє роль ККД), який для основних піроелектричних матеріалів перебуває у межах 1...4 %. Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення $K_{\text{ет}}^2$ зумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, які зазвичай є «електрично жорсткими» відносно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим $K_{\text{ет}}^2 = \text{ККД}$ перетворення енергії стає набагато вищим у разі п'єзоелектричного ефекту, а відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{\text{ем}}$ – набагато більшим за піроелектричний $K_{\text{ет}}$ ($K_{\text{ем}}^2$ іноді досягає значення 0,9), причому в околі п'єзоелектричного резонансу в кристалах із високою електромеханічною добротністю коефіцієнт $K_{\text{ем}}$ підвищується майже до одиниці (близько 100 %).

Застосовуючи піроелектрики як датчики, що перетворюють ІЧ-випромінювання (конвертоване в теплову енергію) в електричну енергію, ефективність оцінюють за допомогою таких параметрів: γ , γ/C_V , $\gamma/(C_V \epsilon_0 \epsilon)$ та $\gamma/[C_V (\epsilon_0 \epsilon' \text{tg} \delta)^{1/2}]$, де C_V – об'ємна питома теплоємність. Основні параметри піроелектриків разом із параметрами якості, що визначають чутливість піроелементів за струмом S_i і за напругою S_V , наведено у табл. 7.1.

Найважливішими піроелектриками є такі сегнетоелектрики: тригліцинсульфат й ізоморфні йому кристали (їх вирощують зі спеціальними домішками для монодомінізації), ніобат і танталат літію (поляризуються струмовим зміщенням під час вирощування кристала), тонкі плівки нітрату калію у сегнетоелектричній фазі, а також керамічні титанат свинцю і цирконат-титанат свинцю з різними домішками. Для забезпечення піроелектричних властивостей сегнетокераміка піддається температурній поляризації.

Піроелектричні властивості сегнетоелектриків зумовлені здебільшого первинним піроефектом. Поблизу точки Кюрі, коли температурна зміна спонтанної поляризованості стає нелінійною, пірокоефіцієнт досягає температурного максимуму, і піроефект можна використовувати з максимальною ефективністю.

Друга важлива група піроелектричних кристалів – *лінійні* піроелектрики, в яких, на відміну від сегнетоелектриків, що розбиваються на домени з

довільним напрямком P_c , напрямок P_c однаковий по всьому об'єму кристала і не може бути змінений зовнішнім електричним полем. Змінюючись із підвищенням температури, P_c лінійних піроелектриків ніде не знижується до нуля (як у сегнетоелектриках). До цих піроелектриків належать монокристали типу CdS (сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ зі структурою в'юрциту), сульфат літію, тетраборат літію й ін. Важливо відзначити, що в лінійних піроелектриках внесок від вторинного піроефекту порівняно великий і може перевищувати внесок від первинного піроефекту.

Таблиця 7.1

Параметри основних піроелектриків

Піроелектрик	$\gamma, 10^{-5} \times$ $\times \text{Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	ε'	$\lambda,$ $\text{Вт}/\text{мКЛ}$	$C_V, 10^6 \times$ $\times \text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$	$\gamma/C_V = S_i,$ $10^{-11} \text{ А} \cdot \text{м}/\text{Вт}$	$\gamma/(C_V \varepsilon') = \varepsilon_0 S_V,$ $10^{-12} \text{ А} \cdot \text{м}/\text{Вт}$
TGS $T_k = 49^\circ \text{C}$	40	35	0,4	2,5	16	4,6
DTGS $T_k = 61^\circ \text{C}$	27	18	0,4	2,5	10,8	6,0
LaTGS $T_k = 49,5^\circ \text{C}$	70	35	~0,4	2,6	27,5	7,8
DLaTGS $T_k = 49,2^\circ \text{C}$	25	22	~0,4	2,6	9,8	4,5
TGFB $T_k = 73,8^\circ \text{C}$	21	15	~0,4	1,7	12,5	8,3
TGSe $T_k = 22^\circ \text{C}$	30	400	~0,4	1,8	16,8	0,4
LiTaO ₃ $T_k = 618^\circ \text{C}$	22	52	4,2	3,2	6,9	1,3
LiNbO ₃ $T_k = 1210^\circ \text{C}$	8	30	~4,0	2,8	2,9	0,9
Sr _{1/2} Ba _{1/2} Nb ₂ O ₆ $T_k = 116^\circ \text{C}$	60	400	~2,0	2,34	25,6	0,6
PLZT (6/80/20) $T_k = 120^\circ \text{C}$	76	1000	1,2	2,6	29	0,3
PLZT (4/65/35) $T_k = 225^\circ \text{C}$	52	680	1,2	2,6	20	0,3
ПКД 33/14 $T_k = 420^\circ \text{C}$	17	250	~2,0	3,2	5,3	2,0
PVDF	3	11	0,13	2,4	1,3	1,0

Третю групу піроелектричних матеріалів становлять полярні плівкові полімери типу PVDF. Після спеціальної технологічної обробки, що полягає в розтяганні плівки у 3...5 разів, та її температурної поляризації (у полі, близькому до 1 МВ/см за температури 130 °С) полімерна плівка набуває піроелектричних властивостей. Незважаючи на те, що пірокоефіцієнт полімерних матеріалів нижчий, ніж у монокристалів і пірокераміки, їх технічне застосування є перспективним завдяки видатним механічним властивостям (тонкі, еластичні, міцні плівки).

Лінійні ефекти у кристалах, згідно з принципом Кюрі, мають обернені ефекти. Оберненим до піроелектричного ефекту є **електрокалоричний ефект**, який можна застосовувати для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження у кріогенній техніці). Отже, твердотільний піроелектрик перетворює не тільки теплову енергію в електричну, але й навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Електрокалоричний ефект впливає на значення діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановлюватися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного кола цей процес передбачає підвищення електричної ємності елемента, а отже, й підвищення діелектричної проникності ε_{nm}^T (ізотермічної проникності). У разі підвищених частот електричного поля обмін енергії відбувається адіабатично (теплова рівновага не встигає встановлюватися) як зниження електричної ємності піроелемента, тому за підвищеної частоти можна визначити й адіабатичну діелектричну проникність ε_{nm} піроелектрика. Електрокалоричний внесок у проникність ε_{ET} залежить від значення пірокоефіцієнта і теплоємності кристала: $\varepsilon_{ET} = \gamma_n^2 T^2 / (\varepsilon_0 C^{x,E})$.

7.6. Електрокалоричний діелектричний внесок ε_{EK}

Існує розбіжність між діелектричною проникністю ε^T , вимірюваною в *ізотермічних* умовах ($T = \text{const}$, коли за півперіод змінної напруги полярний діелектрик цілком устигає обмінюватися енергією з навколишнім середовищем), і ε^S , вимірюваною в *адіабатичних* умовах (за сталої ентропії $S = \text{const}$, тобто коли не відбувається теплообміну).

Різниця $\varepsilon^T - \varepsilon^S = \varepsilon_{EK}$ може виявитися істотною за умови великого значення ε і суттєвої зміни ε з підвищенням температури (наприклад, поблизу сегнетоелектричного фазового переходу).

Розрахувати ε_{EK} можна на підставі термодинамічного опису явища електричної поляризації. Термодинаміка як феноменологічна теорія дозволяє описати процеси поляризації діелектриків з енергетичного погляду, при цьому діелектрик розглядають як термодинамічну систему, рівноважний стан якої змінюється в зовнішньому електричному полі та під дією інших впливів. Методи термодинаміки, особливо важливі для опису фазових переходів, використовуються у фізиці діелектриків. Розглянемо лише загальні енергетичні співвідношення, що характеризують поляризований діелектрик.

Термодинамічний стан визначається сукупністю всіх термодинамічних параметрів і внутрішньою енергією системи. *Теплота* – це енергія, яку поглинає система з підвищенням температури, якщо при цьому не виконується робота. Основними термодинамічними функціями, що описують стан поляризованого діелектрика, є вільна енергія A , внутрішня енергія U та ентропія S . *Термодинамічними параметрами* (незалежними змінними) вважають температуру T і напруженість електричного поля E , які дозволяють якнайкраще характеризувати діелектричну проникність $\varepsilon(T)$. За такого вибору параметрів об'єм діелектрика залишається постійним. Отже, не враховують ні температурного розширення (або стиснення) діелектрика, ні електрострикції. Хоч обидва ці ефекти малі, це обмеження потрібне для використання енергетичних співвідношень.

Перший закон термодинаміки (закон збереження енергії) для процесу поляризації діелектрика має вигляд

$$dU = dQ + EdD, \quad (7.1.)$$

де dU – зміна внутрішньої енергії одиничного об’єму діелектрика; dQ – зміна теплоти. Співвідношення (7.1) означає, що підвищення енергії dU у термодинамічному процесі, під час якого змінюється поле E або температура T (або обидва параметри одночасно), дорівнює теплоті dQ , отриманій діелектриком, і роботі EdD , яку виконує електричне поле у процесі поляризації діелектрика. Це співвідношення випливає з відомої формули для густини електричної енергії.

Вільну енергію A , що характеризує ту максимальну роботу, яку система може виконати за постійної температури, розраховують за виразом $A = U - TS$.

Обчислюючи зміну ентропії відповідно до *другого* закону термодинаміки як $dS = dQ/T$, виразимо dS з урахуванням параметрів E і T , але замість E оберемо незалежну змінну E^2 , оскільки енергія є квадратичною функцією напруженості поля:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial (E^2)} d(E^2).$$

Важливо, що ентропія оборотних термодинамічних процесів є повним диференціалом, у якому значення інтеграла від dS не залежить від способу інтегрування, а лише від *меж інтегрування*, тобто початкового і кінцевого станів системи в термодинамічному процесі. Оскільки dS – повний диференціал, то для отримання диференціальних рівнянь для внутрішньої енергії у зручному для інтегрування вигляді використовують таку його властивість:

$$dS = M(T, E^2) d(E^2) + N(T, E^2) dT;$$

$$\frac{\partial N}{\partial (E^2)} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Далі обчислюють термодинамічні функції поляризованого діелектрика за таких умов: $\varepsilon = \text{const}$; $\varepsilon = \varepsilon(T)$.

За першої умови, $\varepsilon = \text{const}$, зміна індукції, що входить у закон збереження енергії (7.1) з урахуванням $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$, така:

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E d\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon dE.$$

Застосовуючи нову змінну E^2 і співвідношення $d(E^2) = 2EdE$, отримують вираз

$$dD = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d(E^2),$$

підставляючи який у рівняння (1.45) і враховуючи залежність внутрішньої енергії від обраних змінних T і E^2 , дістають рівність

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon d(E^2) = \frac{\partial U}{\partial E^2} d(E^2) + \frac{\partial U}{\partial T} dT,$$

із правої частини якої визначають dQ , а потім

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Відповідно до властивості повного диференціала

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial (E^2) \partial T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial (E^2)}$$

отримують диференціальне рівняння для внутрішньої енергії:

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon.$$

Після інтегрування дістають формулу, що виражає зміну внутрішньої енергії під час поляризації діелектрика зі сталою діелектричною проникністю:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \quad (7.2)$$

Звідси випливає $\partial S / \partial (E^2) = 0$, тому

$$S = S_0(T);$$

$$A = A_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \quad (7.3)$$

Отже, під час поляризації діелектрика з $\varepsilon = \text{const}$ ентропія не змінюється, а зміна внутрішньої енергії, так само як і зміна вільної енергії, дорівнює $\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2$.

За другої умови, $\varepsilon = \varepsilon(T)$, проникність залежить від температури, але діелектрик лінійний. Зміна індукції

$$dD = \varepsilon_0 \varepsilon dE + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2E} d(E^2) + \varepsilon_0 E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT.$$

Якщо підставити рівняння (7.3), то

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon d(E^2) + \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial (E^2)} d(E^2).$$

Визначивши dQ , отримують

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_0 E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) dT.$$

Щоб отримати диференціальне рівняння для зміни енергії, використовують властивість повного диференціала dS . Після перетворень

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon + \frac{1}{2} \varepsilon_0 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}.$$

Інтегрувавши диференціальне рівняння, отримують такий вираз для внутрішньої енергії:

$$U = U_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) E^2.$$

Після інтегрування дістають:

$$\frac{\partial S}{\partial (E^2)} = \frac{\varepsilon_0}{2T} \left(T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right);$$

$$S = S_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E^2.$$

Вільна енергія

$$A = A_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon E^2. \quad (7.4)$$

Отримані співвідношення для U , S і A істотно відрізняються від виразу, що характеризує діелектрик з постійним значенням ε , зокрема у результаті порівняння виразів стає зрозумілим, що $1/2 \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ характеризує саме зміну *вільної енергії* діелектрика в електричному полі, а не зміну *внутрішньої енергії*.

Отримані енергетичні співвідношення використовують для аналізу багатьох властивостей діелектриків, пов'язаних із процесами поляризації, зокрема щоб з'ясувати, чи впливає характер термодинамічного процесу встановлення поляризованого стану на значення діелектричної проникності.

Якщо процес поляризації вважати *ізотермічним* ($\delta T = 0$), то внутрішня енергія поляризації дорівнює $1/2 \varepsilon_0 \varepsilon E^2$, а температурну залежність $1/2 \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ не враховують під час обчислення енергії поляризації. На практиці, однак, ізотермічний процес важко здійснити, оскільки він можливий лише за дуже повільної зміни електричного поля та якісного контакту досліджуваного діелектрика з навколишнім середовищем («термостатом»), що справедливо лише в діапазоні інфранизьких частот для тонкоплівкових зразків, нанесених на металеву основу. В інших випадках не буде задоволено основної вимоги ізотермічного процесу – встановлення на всіх його стадіях теплової рівноваги діелектрика з термостатом. Такі дослідження важко забезпечити на практиці.

Дослідження діелектриків зазвичай проводять в *адіабатичних* умовах ($\delta S = 0$), коли за час зміни електричної напруги теплова рівновага діелектрика з навколишнім середовищем установитися не встигає. Навіть на частоті 50 Гц поле змінюється 100 разів за секунду, а діелектрики мають низьку теплопровідність, що утрудняє їх теплообмін з навколишнім сере-

довищем. Отже, у більшості реальних випадків енергія поляризації діелектриків описується співвідношенням (7.4).

З огляду на це можлива розбіжність між діелектричною проникністю ϵ^T під час ізотермічного процесу ($\delta T = 0$) і проникністю ϵ^S під час адіабатичного процесу ($\delta S = 0$). Аналітичне визначення зв'язку між ϵ^T і ϵ^S важливе як для пояснення частотної залежності ϵ у діапазоні інфранизьких частот, так і для теоретичних розрахунків. У *теорії* передбачають саме ізотермічний процес і розраховують ϵ^T , тому для порівняння теоретичних даних з *експериментальними* необхідно виконати додатковий розрахунок, використовуючи адіабатичні значення ϵ^S .

Застосовуючи нові термодинамічні параметри T і S (замість T і E), можна вивести формулу, що пов'язує ϵ^T і ϵ^S :

$$\frac{\epsilon^T - \epsilon^S}{(\epsilon^T - 1)(\epsilon^S - 1)} = \frac{\epsilon_0 T}{C_P} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P^2, \quad (7.5)$$

де C – питома теплоємність; P показує, що як теплоємність, так і похідна $\partial E / \partial T$ визначаються за умови сталості величини поляризованості.

З виразу (7.5) бачимо, що ізотермічна діелектрична проникність завжди більша, ніж адіабатична: ($\epsilon^T > \epsilon^S$), але ця різниця незначна і нею можна знехтувати. Проте у піроелектриках і особливо в сегнетоелектриках поблизу фазового переходу вона може сягати 10...50 %, тому її необхідно враховувати.

Зміна вільної енергії під час поляризації не залежить від зміни $\epsilon(T)$ і для лінійного діелектрика завжди дорівнює $1/2 \epsilon_0 \epsilon E^2$, але температурна залежність ϵ істотно впливає на зміну ентропії, тобто якщо ϵ діелектрика збільшується під час нагрівання ($TK\epsilon > 0$), то зміна ентропії $S - S(T)$ у разі поляризації має бути додатною. Таким чином, не заглиблюючись у деталі процесів, що відбуваються в діелектрику, а тільки із загальних термодинамічних міркувань можна зробити висновок, що у діелектрику зі значенням $TK\epsilon > 0$ в електричному полі відбуваються фізичні явища, які знижують ступінь упорядкування молекулярної або атомної структури. Навпаки,

якщо у діелектрику $TK\epsilon < 0$, тобто ϵ помітно знижується з нагріванням діелектрика, то зміна ентропії від'ємна. Це означає, що елементарні механізми, які зумовлюють поляризацію, приводять до *впорядкування* молекул (іонів, атомів) діелектрика в разі прикладення зовнішнього електричного поля.

Узагальнення

1. Теплові властивості, що зумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів і електронів, характеризуються теплоємністю, тепловим розширенням, теплопровідністю. *Потенціальною енергією* називають частину енергії механічної системи або тіла, яка залежить від положення частин системи або тіла *в зовнішньому силовому полі*. У твердих тілах джерелом потенціальної енергії є *кулонівські сили*, що виникають в електричних полях і спричиняють притягання різнойменних зарядів і відштовхування однойменних. *Кінетична енергія*, або енергія руху, в твердих тілах зумовлена тим, що атоми безупинно коливаються в результаті теплового збудження.

2. Термодинамічна функція, названа *ентальпією* (*тепломісткістю*), характеризує стан системи або матеріалу та зростає з підвищенням температури. *Ентропія* – міра внутрішнього безладу (хаотичності) системи. За постійних значень об'єму і температури *вільна енергія Гельмгольца* є мінімальною для рівноважного стану системи, а *вільна енергія Гіббса* характеризує її рівновагу.

3. *Коефіцієнт термічного розширення* характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, зокрема значення енергії цих зв'язків, яка значною мірою залежить від такого фундаментального параметра кристала, як його температура плавлення. У кристалів кубічної симетрії, до яких належить більшість металів і напівпровідників, теплове розширення *ізотропне*, а у кристалів діелектриків (піроелектриків та п'єзоелектриків) – *анізотропне*.

4. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі під час його нагрівання. Числове значення питомої теплоємності дорівнює енергії, яку потрібно ввести в одиницю об'єму матеріалу, щоб

нагріти його на 1 К. Теплоємність залежить від температури: поблизу нуля за Кельвіном вона мала, потім зростає як T^3 , а в нормальному діапазоні температур слабо змінюється з підвищенням температури. Будь-які стрибки теплоємності спричиняють структурну перебудову тіл.

5. Розглядаються кілька теорій ґраткової теплоємності твердого тіла. *Закон сталості теплоємності* (закон Дюлонга–Пті), виведений із класичних уявлень, з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур. *Квантова теорія теплоємності Ейнштейна* – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності. *Квантова теорія теплоємності Дебая*, що ґрунтується на моделі коливань континууму і більше узгоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна. *Динамічна теорія кристалічної ґратки Борна* – найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної ґратки, що охоплює теорію теплоємності.

6. Теплоємність залежить від руху атомів, а атоми у кристалі не ізольовані один від одного, тому кожен із них не коливається незалежно, а рухається разом із сусідніми атомами, так що у кристалі поширюються хвилі коливань, при цьому кожна хвиля з певним хвильовим вектором k має і задану частоту ω . З огляду на це всю хвилю можна розглядати як осцилятор, що коливається з частотою $\omega(k)$. Осцилятор із частотою $\omega_j(k)$ – елементарна форма руху атомів у кристалі, тобто *структурна одиниця коливального руху атомів кристала*. І хоча рух кожного осцилятора елементарний, тобто нерозкладний, у ньому беруть участь усі атоми твердого тіла. Кожен осцилятор рухається незалежно від решти, тому енергія коливального руху атомів є сумою енергій окремих осциляторів. Отже, енергія атомів (молекул, іонів), що взаємодіють один з одним, дорівнює сумі енергій, які не взаємодіють.

7. Значення енергії осцилятора згідно з класичною механікою може бути будь-яким: чим більша амплітуда коливання, тим вища й енергія: $U = 1/2 m \omega^2 x^2$, де m – маса осцилятора; ω – його частота. У квантовій механіці енергія осцилятора має набувати лише дискретних значень: $U = \hbar \omega (n + 1/2)$, де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Однак квантові властивості осцилятора

варто враховувати тільки для *мікроскопічних об'єктів*, оскільки для вивчення руху макроскопічних тіл враховувати дискретність рівнів енергії не потрібно; дозволені рівні енергії розміщені настільки близько один до одного, що їх дискретністю можна нехтувати.

8. У газі класичних частинок середня енергія кожної частинки дорівнює $1/2k_B T$, де T – температура газу; k_B – стала Больцмана. Тверде тіло уявляють як «посудину для газу осциляторів». Проте енергія осцилятора дорівнює сумі кінетичної та потенціальної енергій, значення яких майже однакові. Середня енергія кожного осцилятора, за законами класичної фізики, становить $k_B T$, що дає змогу з'ясувати, коли можна використовувати формули класичної механіки, а коли квантової, порівнюючи відстань між енергетичними рівнями осцилятора $\hbar\omega$ з енергією $k_B T$. За будь-якої температури функціонують осцилятори, для яких $\hbar\omega < k_B T$, що відповідає класичній механіці. Однак за умови $k_B T \gg \hbar\omega$ класична механіка застосовна до всіх осциляторів і до високотемпературного дослідження властивостей твердого тіла.

9. Фізичну величину $\hbar\omega_D$ називають енергією Дебая. Її порівнюють з тепловою енергією $k_B T$ за деякої температури, названої температурою Дебая і позначеної через θ_D , тобто $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$, звідки випливає $\theta_D = \hbar\omega_D / k_B$. Отже, для певного кристала характерна як дебаївська частота пружних коливань $\omega_D = 2\pi\nu_D$, так і температура Дебая θ_D , пов'язані через фундаментальні константи – сталу Планка \hbar і сталу Больцмана k_B . З огляду на це теоретики часто оцінюють температуру в одиницях «частоти», а частоту – в одиницях «температури».

10. Для більшості твердих тіл температура Дебая не перевищує «нормальну», тобто $\theta_D < 300$ К (зазвичай θ_D менша від кімнатної температури), тому майже всі тверді тіла за нормальних умов (20 °C) не проявляють квантових особливостей. Однак наявні важливі для практики винятки (алмаз, оксиди берилію та магнію тощо), для яких температура Дебая аномально висока (більш ніж 1000 К). Такі кристали, незважаючи на те, що є діелектриками, мають дуже високу теплопровідність за нормальних умов, тому важливі для застосування в електронній техніці. За низьких температур

головний внесок у коливальну енергію кристала роблять довгі *акустичні хвилі*. Енергія відповідних їм осциляторів мала, тому вони легко збуджуються. Короткі акустичні хвилі й *оптичні хвилі* фактично не збуджуються в умовах низьких температур: на їх виникнення, коли температура $T < \theta_D$, не вистачає теплової енергії.

11. *Теплопровідність* – це перенесення теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. Теплота поширюється від більш нагрітої частини речовини до менш нагрітої. Теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах з неоднорідним розподілом температур, але механізм перенесення теплоти залежатиме від агрегатного стану речовини. Теплопровідність визначає здатність передавати теплову енергію через матеріал і характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , числове значення якого дорівнює потоку теплоти, що проходить через грань куба одиничної площі у разі перепаду температури на його гранях 1°C . Найкраще передають тепло метали, а в діелектриках теплопровідність значно менша.

12. Піроелектрик, як і п'єзоелектрик, становить твердотільний перетворювач енергії. П'єзоелектрика полягає в електромеханічному перетворенні, а піроелектрика – у теплоелектричному. Ці перетворення енергії у твердому тілі можливі лише за умови, що діелектрик (кристал, полікристал або полімер) є поляризованим, тобто піроелектрик має спонтанну поляризацію. Теплоелектричне перетворення є піроелектричним ефектом, а обернене електротеплове перетворення енергії – електрокалоричним.

13. Піроелектрика характеризується первинним і вторинним ефектами. Первинний ефект зумовлений температурною зміною спонтанної поляризації полярних кристалів (проте його можна штучно індукувати в будь-яких твердих діелектриках, якщо до них прикладене сильне електричне поле). Вторинний ефект становить п'єзоперетворену термічну деформацію кристала.

14. Досліджують діелектрики зазвичай в адіабатичних умовах ($\delta S = 0$), коли за час зміни електричної напруги теплова рівновага діелектрика з навколишнім середовищем установитися не встигає, тому під час

експериментів зазвичай розраховують адіабатичну проникність ϵ^S . Проте за теорією діелектриків, поляризація яких залежить від температури (сегнетоелектрики, піроелектрики та ін.), передбачено ізотермічний процес ($\delta T = 0$), тому проникність визначають як ϵ^T . Аналітичне визначення зв'язку між ϵ^T і ϵ^S важливе як для пояснення частотної залежності ϵ в діапазоні інфранизьких частот, так і для теоретичних розрахунків. Ізотермічна діелектрична проникність завжди більша, ніж адіабатична ($\epsilon^T > \epsilon^S$), але ця різниця здебільшого невелика і нею можна знехтувати. Проте у піроелектриках та особливо в сегнетоелектриках поблизу фазового переходу вона може сягати 10...50 %, тому її необхідно враховувати.

Контрольні запитання

1. Назвіть і поясніть основні термодинамічні характеристики.
2. Поясніть відмінності між ентальпією і вільною енергією Гібса.
3. Як описують теплове розширення діелектриків?
4. Охарактеризуйте особливості тензора термічного розширення.
5. Поясніть закон сталості теплоємності.
6. У чому полягає модель Ейнштейна для опису теплоємності?
7. У чому полягає модель Дебая?
8. У чому полягає модель Борна?
9. Що називають коефіцієнтом теплопровідності?
10. Які основні механізми перенесення теплової енергії в діелектриках?
11. Що таке піроелектрик? Яка симетрія піроелектричних матеріалів?
12. Наведіть і поясніть модель піроелектричного ефекту.
13. Чим зумовлена відмінність між ізотермічною та адіабатичною діелектричною проникністю?

8. ПРИРОДА СПОНТАННОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

У галузі фізичного матеріалознавства останнім часом посилився підвищений інтерес до *сегнетоелектриків*, *піроелектриків* і *п'єзоелектриків* завдяки їх новому застосуванню у приладобудуванні й електроніці, а також прогресивному розвитку сучасних мікро- й наноелектронних технологій. Важливу роль ці матеріали електронної техніки, які в зарубіжній літературі називають *smart materials*, а у вітчизняній – *активними діелектриками*, відіграють в інформаційних технологіях і мініатюризації апаратури.

Активні діелектрики – це матеріальні середовища, що дозволяють безпосередньо перетворювати енергію або інформацію. Так, п'єзоелектрик перетворює електричну енергію в механічну (і навпаки), піроелектрик – теплову енергію в електричну (і навпаки); нелінійні діелектричні пристрої – змінюють частоту сигналу, виконуючи модуляцію і детектування, тобто перетворюють інформацію. Ці активні функції зумовлені фізичною структурою і хімічним складом деяких матеріалів, здебільшого діелектриків.

Серед сучасних застосувань активних діелектриків слід виокремити три особливо актуальні напрями: тонкі сегнетоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками; мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актюатори; надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків.

Застосовувати *плівки* (п'єзо-, піро- і сегнетоелектричні, епітаксіальні й полікристалічні, полімерні та ін.) почали надзвичайно інтенсивно відтоді, як стало можливим з'єднувати ці активні діелектрики в одну монолітну структуру з напівпровідниковим процесором. Використання *інтегрованих* сегнетонапівпровідникових пристроїв – дійсно новий напрям у мікроелектроніці. У таких системах активні діелектрики – це багатofункціональні елементи, що забезпечують істотне розширення можливостей мікроелектронних процесорів, тоді як з'єднані з ними напівпровідникові мікросхеми надають цим інтегрованим структурам високої щільності елементів, а також функцій підсилення, генерації та логіки.

8.1. Електричні, механічні й теплові ефекти у полярних кристалах

Класифікацію основних фізичних ефектів, що виникають у різних активних діелектриках, наведено у табл. 8.1, де для систематизації та унаочнення використано метод аналізу «вплив–відгук».

Вплив на матеріал реалізується ззовні прикладанням різних полів: електромагнітних, механічних і теплових, зокрема для діелектриків – електричного поля (як відомо, електричне поле у металах і легованих напівпровідниках екранується вільними носіями заряду та майже завжди дорівнює нулю). У таблиці класифіковано також ефекти, що виникають у разі впливу на діелектрики інших полів – механічного і теплового.

Таблиця 8.1

**Основні ефекти в активних діелектриках, класифіковані за методом
«вплив \Rightarrow матеріал \Rightarrow відгук»**

Вплив/Відгук	Електричний	Механічний	Тепловий
Електричне поле E	Поляризація: $P = \epsilon_0 \chi E$; індукція: $D = \epsilon_0 \epsilon E$	Обернений п'єзоефект: $x = dE$; електрострикція: $x = RE^2$	Електро- калоричний ефект: $P = \xi \delta T$
Механічне напруження X	Прямий п'єзоефект: $E = dX$	Деформація: $x = sX$	Пружнотепловий ефект: $X = \eta \delta T$
Зміна температури δT	Піроелектричний ефект: $P = \gamma \delta T$	Термічне розширення: $x = \alpha \delta T$	Теплоємність: $\delta Q = C \delta T$

Під *відгуком* матеріалу розуміють індуковані у ньому фізичні явища: не тільки електричний струм або напруга (створена зарядами на поверхні діелектрика), але і його поляризація, деформація, зміна температури речовини й ін. Тривіальними або звичайними можна назвати ті відгуки-ефекти, природа яких відповідає природі впливу, наприклад, *електричне* поле зумовлює *електричний струм* (перенесення зарядів) або *електричну поляризацію* (поділ зарядів), описуваних відповідно такими параметрами, як

питома електропровідність σ і діелектрична проникність ϵ (малою електропровідністю діелектриків зазвичай можна знехтувати). Інші тривіальні параметри, розміщені на *головній діагоналі* наведеної таблиці-матриці, виникають не лише в активних діелектриках, але й у будь-яких діелектричних матеріалах. Матеріали, для яких характерні тільки тривіальні ефекти, можна назвати звичайними; вони відіграють у техніці важливу і цілком визначену роль.

Особливий інтерес становлять матеріали, у яких можливі перехресні, недіагональні ефекти, тобто п'єзоефекти, що характеризують *електромеханічні властивості* деяких діелектриків, структура яких має полярні, дипольні напрямки. Коли ці ефекти, до яких належить і піроелектричний (*теплоелектричний*), проявляються дуже яскраво, то відповідні матеріали вважають активними. Це піроелектрики і п'єзоелектрики та їх магнітні й оптичні аналоги. Зазвичай перехресні електричні й оптичні ефекти найсильніше проявляються в сегнетоелектриках.

Роль впливів відіграють *векторні поля* – електричне, магнітне, температурне, високочастотне електромагнітне (світло), а також *тензорні поля*, наприклад, поле механічного напруження. Слід зауважити, що багато явищ, які становлять значний інтерес як для фізики, так і для технічного застосування діелектриків (особливо в електроніці), виникають у разі *спільного впливу* на речовину декількох чинників, наприклад світла й електричного поля, світла і механічного напруження.

Діелектричні й магнітні властивості речовин зазвичай незалежні, за винятком сегнетомагнетиків, у яких магнітна (спінова) підсистема суттєво залежить від спонтанно поляризованої кристалічної ґратки (фононної підсистеми). У цих речовинах можуть помітно проявлятися різні *магнітоелектричні* ефекти. Наприклад, магнітне поле може зміщувати сегнетоелектричну точку Кюрі та впливати на діелектричну сприйнятливість, а електричне поле – керувати частотою і добротністю феромагнітного резонансу. Однак ці ефекти поки що є об'єктом лише лабораторних досліджень. Варто зауважити, що різні магнітоелектричні явища (магнітострикція, п'єзромагнітний ефект) істотні лише в діелектриках із феромагнітними й парамагнітними власти-

востями. Так, магнітокалоричний ефект у деяких парамагнетиках настільки значний, що його застосовують у кріогенній техніці для отримання наднизьких температур.

Серед наведених у табл. 8.1 параметрів *скалярними* величинами (тензорами нульового рангу) вважають температуру T , теплову енергію Q і теплоємність C , які характеризують лише одним числом і записують без індексів, тоді як напруженість електричного поля E , поляризованість P , густину електричного струму j – векторами, або *тензорами першого рангу*. Іноді векторну величину формулюють як модуль і напрямленість, за умови встановлення компонентів векторів у вигляді трьох їх проекцій на координатні осі, умовно ці проекції записують із одним індексом: E_i , P_j та j_l , де $i, j, l = 1, 2, 3$.

Діелектрична проникність ε_{ij} , електропровідність σ_{nm} й інші фізичні величини, що зв'язують у лінійному співвідношенні два вектори, є тензорами другого рангу, їх компоненти мають два індекси. Крім цих двох матеріальних тензорів, які описують властивості речовини, до тензорів другого рангу належить прикладене ззовні механічне напруження X_{kl} і відгук на нього – механічна деформація x_{mn} .

Тензори другого рангу, що описують певні властивості речовини, зазвичай симетричні: матриця, яка їх характеризує, симетрична відносно головної діагоналі, тому й максимальна кількість незалежних компонентів тензора другого рангу не перевищує шести.

Деякі наведені у табл. 8.1 властивості кристалів і текстур описують тензорами більш високого рангу – третього й четвертого, при цьому тензором третього рангу є п'єзомодуль d_{ikl} , а тензором четвертого – пружна піддатливість s_{mnkl} . Їх компоненти записують відповідно з трьома або чотирма індексами.

Основні ефекти, що виникають у діелектриках під дією електричного поля, розглянуто у розд. 1. Варто зауважити, що у сильному полі як поляризація (рис. 8.1, *а*), так і електропровідність (рис. 8.1, *б*) стають нелінійними, і прості лінійні співвідношення, наведені у табл. 8.1, ускладнюються. Електромеханічний відгук (рис. 8.1, *б*) поділяють на такі види:

лінійний (п'єзоефект) і квадратичний (електрострикція). Так само електротеплові ефекти (рис. 8.1, z): окрім загального квадратичного ефекту втрат енергії, у полярних кристалах виникає лінійний електрокалоричний ефект. Із підвищенням значень полів більше від деякого порога відбувається необоротна зміна агрегатного стану діелектриків: електричний пробій, механічне руйнування, плавлення, сублімація або їх певна сукупність. Доречно зауважити, що повною мірою дані, подані у табл. 8.1, справедливі тільки для полярних (активних) діелектриків.

Пружні, теплові й електричні властивості полярних кристалів, зв'язки яких у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 8.2, взаємозалежні. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують лінійні ефекти, виникнення яких можливе у полярних кристалах.

Трьома лініями, які сполучають вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображено теплові, електричні й механічні взаємодії: лінією, що сполучає праві вершини трикутників, показано співвідношення $\Delta Q = C\Delta T$, яке описує зв'язок основних теплових параметрів кристала; лінією, що сполучає верхні вершини трикутників – зв'язок електричних параметрів кристала в разі індукованої поляризації $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$. У лівих вершинах відображено механічні

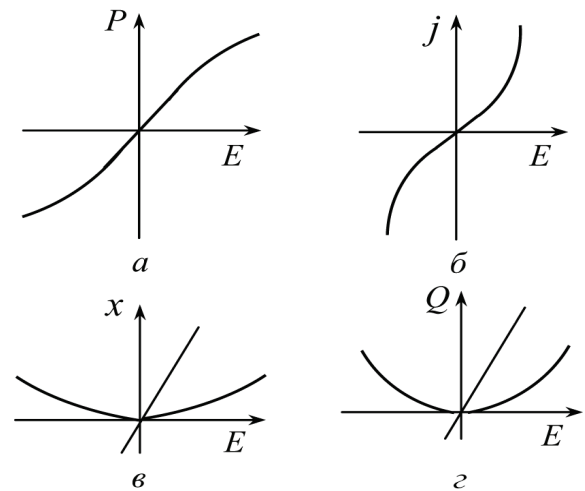


Рис. 8.1. Лінійні та нелінійні відгуки діелектриків на електричний вплив: a – поляризація; b – електропровідність; c – п'єзоефект і електрострикція; d – діелектричні втрати й електрокалоричний ефект

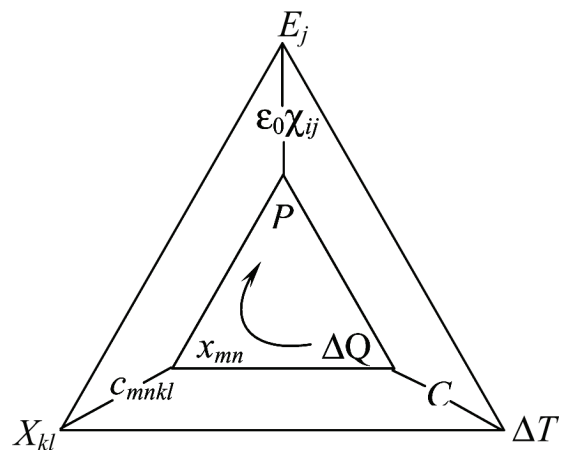


Рис. 8.2. Зв'язок теплових (ΔT , ΔQ), електричних (P_i , E_j) та механічних (X_{kl} , x_{mn}) властивостей полярного діелектрика

властивості кристала відповідно до закону Гука, $X_{kl} = c_{klmn}x_{mn}$, де c_{klmn} – тензор пружної жорсткості.

Шість сторін трикутників символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала, зокрема нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$. Залежно від того, як реалізується процес, тобто адіабатично ($\Delta Q = 0$) чи ізотермічно ($\Delta T = 0$), а також у яких механічних умовах перебуває кристал: він вільний ($X_{kl} = 0$, тобто дозволені деформації) чи затиснений ($x_{mn} = 0$, заборонені деформації), – термопружні ефекти описують за різними лінійними співвідношеннями. Крім того, можлива й різна напрямленість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій x_{mn} або напруження X_{mn}), або, навпаки, первинним впливом – механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягнення кристал має охолоджуватися, а під час стиснення – нагріватися).

Ліва частина рис. 8.2 відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація x_{mn} (кристал вільний) або механічне напруження X_{mn} (кристал затиснений), то електричними відгуками на цей вплив для розімкненого кристала буде поява електричного поля відповідно $E_i = h_{imn}x_{mn}$ та $E_i = g_{ikl}X_{kl}$. Для короткозамкненого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості $P_j = e_{jmn}x_{mn}$ або $P_j = d_{jkl}X_{kl}$ (докладніше розглянуто далі у підрозд. 8.2). Отже, залежно від граничних умов прямий п'єзоефект описують за чотирма лінійними співвідношеннями.

Оберненому п'єзоефекту відповідають аналогічні співвідношення, первинним збурюванням у цьому разі є електричне поле (для розімкненого кристала) або поляризація (для короткозамкненого), а відгуки також визначаються двома граничними механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

У правій частині рис. 8.2 показано електротеплові ефекти у полярному кристалі, зокрема піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну природу. Залежно

від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо $\Delta T = 0$, або адіабатичний, якщо $\Delta Q = 0$) та електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації рівняння піроефекту (табл. 8.1):

$$P_i = p_i \Delta T; \quad P_i = p'_i \Delta Q; \quad E_j = q'_j \Delta T; \quad E_j = g'_j \Delta Q.$$

Електрокалоричний ефект, як бачимо на рис. 8.2, обернений до піроелектричного і також може бути описаний чотирма різними лінійними співвідношеннями залежно від граничних умов.

Один із важливих наслідків зв'язку електричних, теплових і пружних ефектів у полярних кристалах – поява вторинних («помилкових») ефектів. Наприклад, у п'єзоелектриках вторинний піроефект, шлях до якого позначено стрілкою на рис. 8.2, насправді відбувається за певних граничних умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоефект. Другий наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкненого піроелектрика C^E відрізняється від теплоємності C^P розімкненого кристала; теплоємність вільного (C^X) – від механічно затисненого (C^x) кристала. Так само пружні сталі за законом Гука для полярного кристала залежать від того, кристал короткозамкнений (c_{klmn}^E) чи розімкнений (c_{klmn}^P), а також від того, досліджується залежність $X_{kl}(x_{mn})$ в ізотермічних (c_{klmn}^T) чи адіабатичних (c_{klmn}^S) умовах.

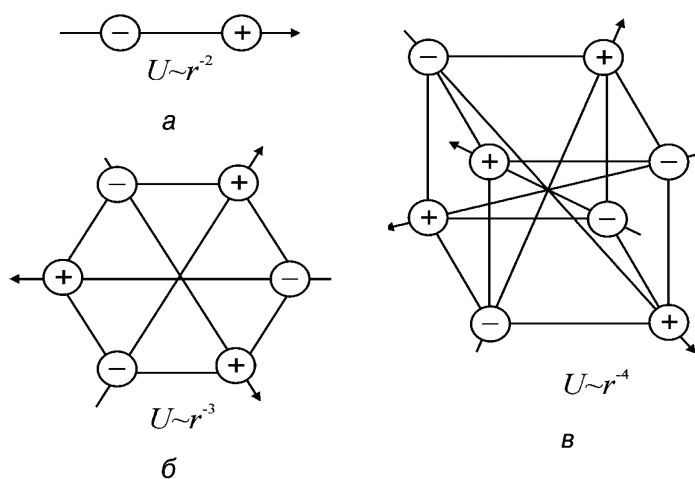
8.2. Зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей

Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – це п'єзоефект, виникнення якого можливе у 20 класах кристалів (із 32 можливих класів точкової симетрії), з яких 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 – до «істинних» п'єзоелектриків. Отже, кожному піроелектрику властивий п'єзоефект, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках симетрія «забороняє» (для механічно вільних кристалів) векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. У ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміни гідростатичного тиску або температури не зумовлюють ні об'ємного п'єзоефекту, ні піроелектричного ефекту, які можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук можуть спричиняти *нескалярний* вплив та особливі граничні умови. Так, об'ємний п'єзоефект реалізується у п'єзоелектричних композитах: третинний піро-ефект можливий у разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків; піровідгук – в «істинних» п'єзоелектриках за скалярного теплового впливу, коли граничні умови «забороняють» частину термодформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики)



відрізняються від інших п'єзоелектриків *одновимірною впорядкованістю* (1D), тобто дипольною структурою. За аналогією (і з тим самим рівнем наближення) в «істинних» п'єзоелектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 8.3).

Рис. 8.3. Спрощене подання власної полярності в нецентросиметричних кристалах:

a – у піроелектриках 10 полярних класів домінує одновимірний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як $\sim r^{-2}$; *б* – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секступоля, при цьому енергія взаємодії спадає з відстанню як $\sim r^{-3}$; *в* – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як r^{-4}

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту P_i полярність п'єзоелектриків можна подати у вигляді *секступольного* електричного моменту P_{nm} (розмірністю 2D, рис. 8.3, б), або об'ємним (3D) *октупольним* електричним моментом P_{mnk} (рис. 8.3, в).

Як відомо, енергія електричного поля, створюваного у навколишньому просторі одиночним електричним зарядом, знижується з від-

станню r повільно (як r^{-1}), а енергія електричного поля диполя (за цією моделлю спонтанна поляризація) – значно швидше, тобто пропорційно r^{-2} . Розрахунок показує, що у разі «потрійного диполя» (секступоля) енергія зменшується у просторі ще швидше, за законом r^{-3} , а у разі «почетвереного диполя» (октуполя) темп зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим, тобто пропорційним r^{-4} .

Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секступольну 2D, так і октупольну 3D власну полярність п'єзоелектричних кристалів, а отже, виокремити компоненти секступольного й октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за вимірними ефективними пірокоефіцієнтами, показано на рис. 8.4. У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація P_c (електричний момент першого порядку $M_{11} = P_c$) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення T_m , а модуль пірокоефіцієнта $|\gamma|$ дещо зростає з підвищенням температури (рис. 8.4, а). Натомість у нелінійних піроелектриках (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація знижується з підвищенням температури швидше ($P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$) і спадає до нуля в точці Кюрі θ , де пірокоефіцієнт $|\gamma|$ досягає максимального значення (рис. 8.4, б).

У п'єзоелектриках із «планарною компенсацією» власної полярності за допомогою обмеження термодформацій з'ясовано, що компонента ΔP секступоля (електричного моменту другого порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за лінійним законом ($\Delta P \sim (\theta - T)$), при цьому пірокоефіцієнт $|\gamma|$ залишається майже незмінним (рис. 8.4, в). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 8.4, г, компонента ΔP октуполя (електричного моменту третього порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за законом ($\Delta P \sim (\theta - T)^2$), і відповідний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ з підвищенням температури також зменшується. Темп температурного зниження електричних моментів різних рангів відповідає швидкості зменшення з відстанню електричної енергії елементарного диполя, секступоля й октуполя (рис. 8.5).

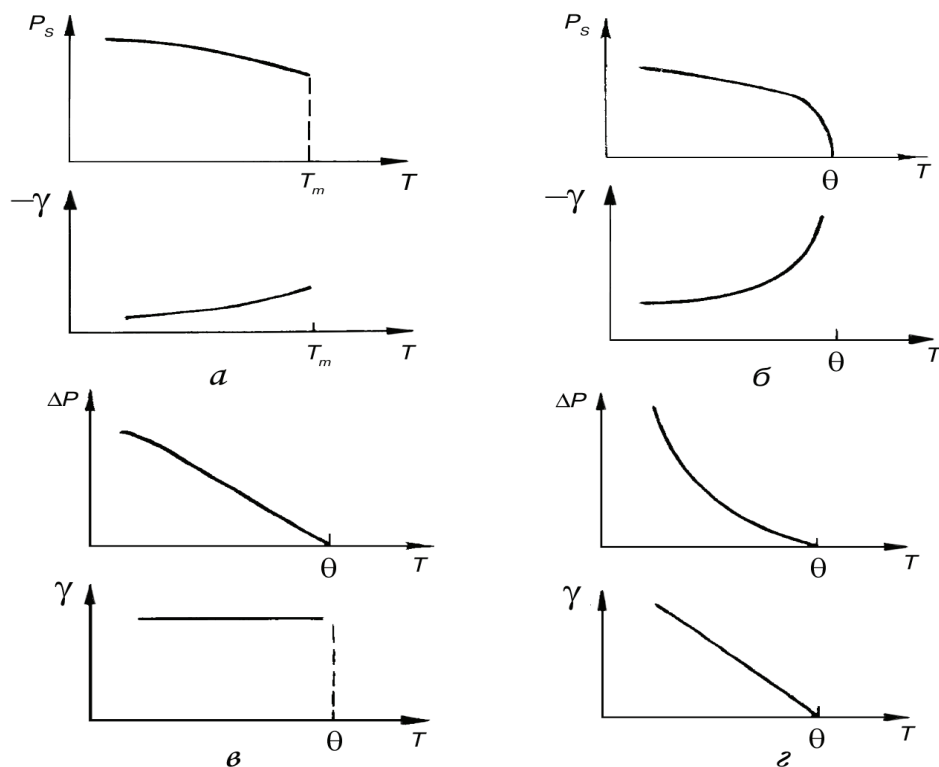


Рис. 8.4. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації P_s , пірокоефіцієнта γ і мультипольного моменту ΔP різних ацентричних кристалів: a – піроелектриків; $б$ – сегнетоелектриків; $в$ – п'єзоелектриків з планарно (2D) скомпенсованою полярністю; $г$ – 3D-п'єзоелектриків

Як приклад на рис. 8.5 подано результати експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого «істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала (α_1 і α_3), його пружних параметрів (S_{kl}) та п'єзоелектричних модулів (d_{11} і d_{14}) змінюються з підвищенням температури за складними законами. Водночас знайдена у процесі «піроелектричних» вимірювань компонента секступоля ΔP зменшується з підвищенням температури за простим законом $(\theta - T)$, де θ – температура $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового переходу в кварці.

Природа спонтанної поляризації піроелектриків і власної полярності п'єзоелектриків не обмежується лише зміщенням іонних підґраток, оскільки враховує конфігурацію електронної структури кристала. Відомо, що, наприклад, вуглець кристалізується у структурі алмазу. Крім найпоширенішої у природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу $m\bar{3}m$,

кристалічний вуглець може мати й піроелектричну (в'юртцитну, *btt*) модифікацію.

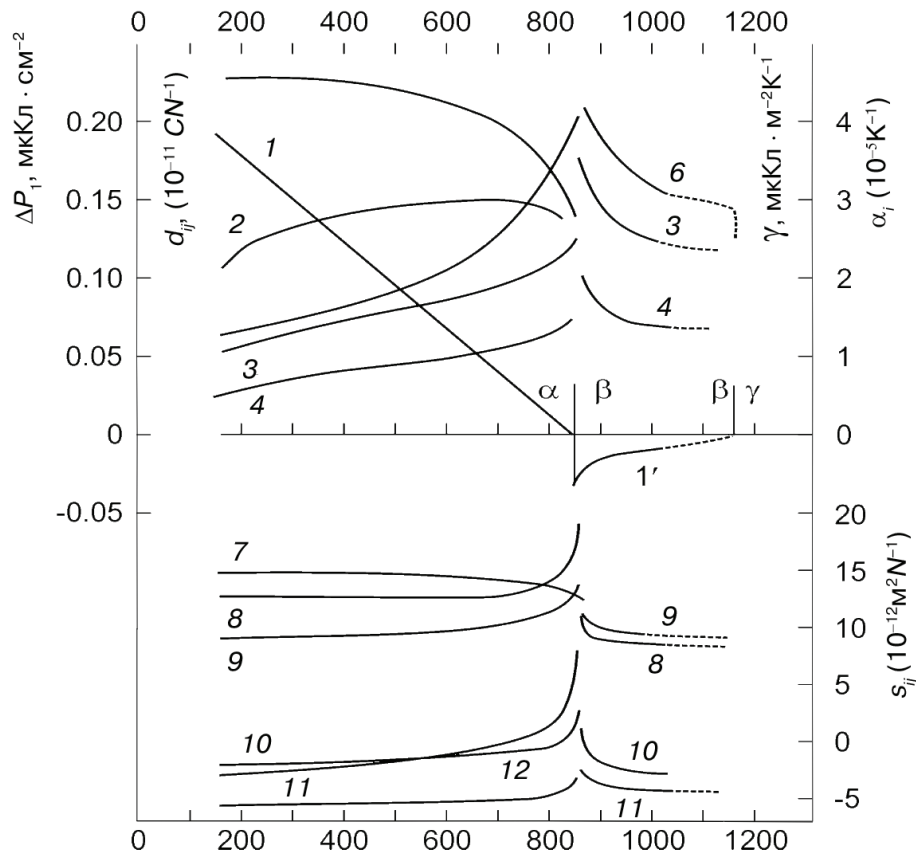


Рис. 8.5. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з його основними тепловими й пружними характеристиками:

- 1 – компонента ΔP_1 за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу;
- 1' – компонента ΔP_1 за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній β -фазі кварцу;
- 2 – пірокоефіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу;
- 3, 4 – компоненти α_1 (3) і α_3 (4) – коефіцієнти термічного розширення кварцу;
- 5, 6 – компоненти d_{11} (5) і d_{14} (6), п'єзомодуль α -фази кварцу; 7–12 – компоненти пружної підда-
тливості $0,5S_{66}$ (7), S_{11} (8), S_{33} (9), S_{12} (10), S_{13} (11) і S_{44} (12)

Особливості розподілу електронної густини у кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних ґраток, тобто навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів (селен Se і телур Te) мають досить складну кристалічну структуру і належать до п'єзоелектриків, подібних до кварцу (клас симетрії 32). Власна полярність згаданих одноатомних кристалів, мабуть, зумовлена симетрією *електронної структури*.

Розглядаючи уявлення про *латентну (приховану) полярність*, варто відзначити тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків та п'єзоелектриків, наприклад **поліморфізм** $\bar{4}3m$ і $6mm$ симетрій у сульфаті цинку ZnS, який може мати як сфалеритну $\bar{4}3m$ (п'єзоелектричну), так і в'юртцитну $6mm$ (піроелектричну) форми.

Перша полярна структура, яку можна подати у вигляді *октупольного електричного моменту* елементарної комірки $4ZnS$, характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу $[111]$, що перетинаються під кутом $109,5^\circ$ (рис. 8.6, а). У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура електрично цілком скомпенсована.

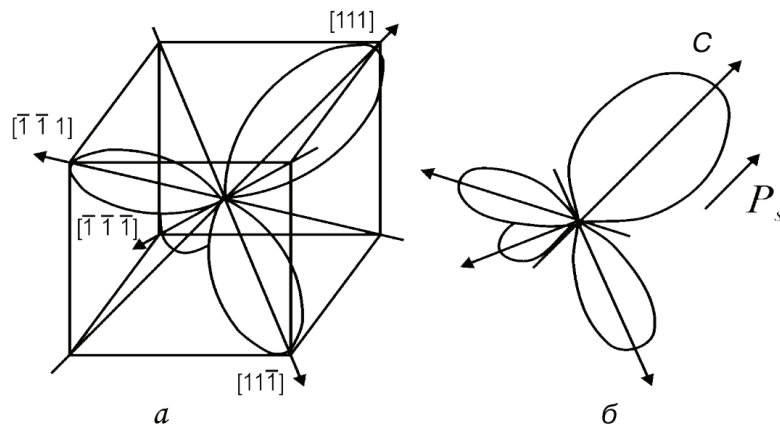


Рис. 8.6. Спрощене подання октупольного електричного моменту:
 а – у п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою в'юртциту);
 б – його змінювання за часткового обмеження механічних деформацій

Друга, в'юртцитна, модифікація ZnS має не тільки октупольний, але і *дипольний момент* (1D), який зумовлює піроелектричні властивості. На рис. 8.6, б показано, як структура в'юртциту із симетрією $\bar{4}3m$ та скомпенсованим октупольним моментом перетворюється на піроелектричну структуру сфалериту із симетрією $6mm$, в якій, окрім октупольного, з'являється і дипольний момент – спонтанна поляризація. Поліморфні структури $6mm$ і $\bar{4}3m$ у кристалі ZnS енергетично настільки близькі, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою впливає також зі згаданих *електрично індукованих ефектів*, тобто прикладене ззовні елек-

тричне поле (електричне зміщення) у будь-якому твердому діелектрику індукує полярну вісь (і піроелектричні властивості). Зрозуміло, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, при цьому штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзоефектом. Отже, у разі електричного зміщення (індукованої поляризації) виникають одночасно піро- ефект і п'єзоефект. Проява індукованих електричним зміщенням ефектів залежить від значення діелектричної проникності ϵ , яке у більшості діелектриків дорівнює менше десяти, а індуковані полем ефекти дуже малі. Проте в зоні розмитого сегнетоелектричного ФП, де $\epsilon > 10^4$, електроіндуковані п'єзо- і піроактивності настільки великі, що набувають технічного застосування.

Багато відомостей про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів (піро- чи п'єзоелектриків), зокрема *електричні* властивості п'єзоелектриків, свідчать про реальність їх латентної полярності.

1. У разі кристалізації п'єзоелектрика з розплаву його густина зменшується, на противагу зміні густини неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді, при цьому збільшення об'єму речовини у процесі кристалізації зумовлене встановленням у ньому полярних зв'язків, зокрема полярно-нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення* α у п'єзоелектриках за низьких температур не підпорядковується закону $\alpha \sim T^3$ і найчастіше проходить через нуль в інтервалі температур 10...100 К (рис. 8.7, а), що свідчить про процеси впорядкування в них полярних зв'язків зі зниженням температури.

3. В ацентричних кристалах коефіцієнт теплового опору R_t (обернений коефіцієнту теплопровідності) значно перевищує значення R_t центросиметричних кристалів (рис. 8.7, б). Зниження теплопровідності п'єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (внаслідок сильного зв'язку акустичних і оптичних фононів).

4. Фундаментальне діелектричне поглинання у п'єзоелектриках стає помітним у діапазоні НВЧ. У нецентросиметричних кристалах енергія поля НВЧ, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному

зв'язку коливальних мод може трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток. З огляду на це поглинання високочастотної енергії фононами у п'єзоелектриках із наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 8.7, в).

5. Теплові та електрофізичні властивості п'єзоелектриків пов'язані з аномалією їх поперечної акустичної моди поблизу межі зони Бріллюена, наприклад у кристалах GaAs і кварцу (рис. 8.7, з). Мінімум у залежності $v_{TA}(k)$ указує на наявність короткодійної взаємодії між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

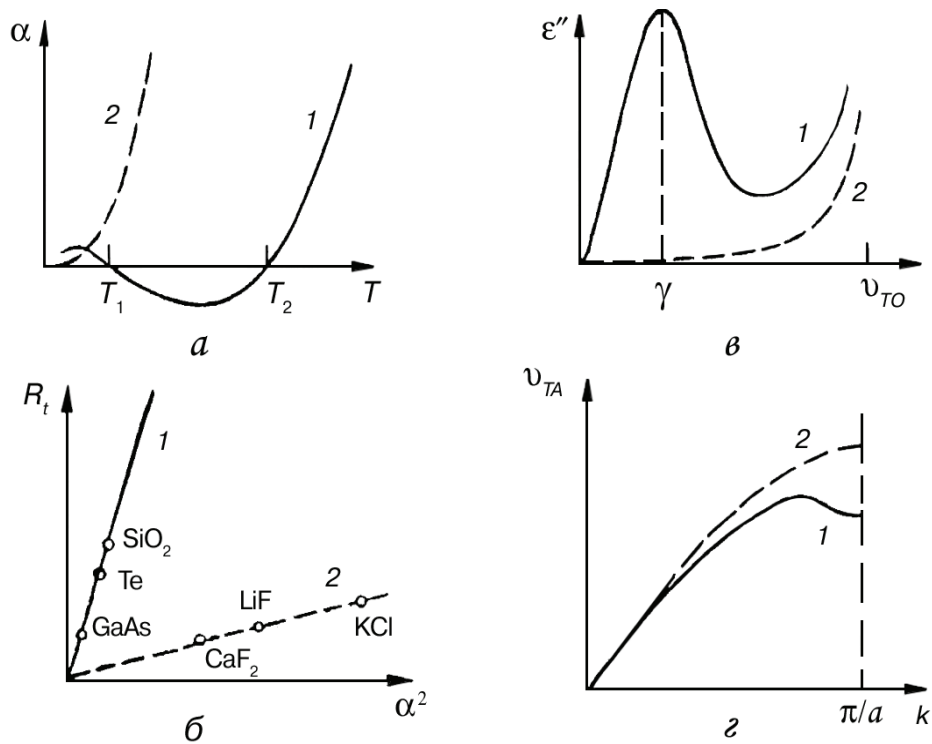


Рис. 8.7. Теплофізичні (а, б) і динамічні (в, з) властивості п'єзоелектричних кристалів (1) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (2)

Латентна полярність проявляється в нецентросиметричних кристалах, наприклад у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках), у вигляді *уніполярності хімічних властивостей*. Так, у кристалах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у додатному напрямку полярно-нейтральної осі X порівняно з травленням у від'ємному напрямку тієї

самої осі, тому «фігури травлення» на додатних та від'ємних поверхнях X -зрізів кварцу значно розрізняються, так само як і хімічні властивості двох протилежних поверхонь (111)-зрізу кристала в кубічному кристалі арсеніду галію.

Латентна полярність впливає не тільки на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й на об'ємні, оскільки, як відомо, в додатному і від'ємному напрямках полярно-нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються *механічні властивості* (міцність, твердість).

Власні електричні моменти в полярних кристалах різних класів симетрії характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором. Наприклад, у піроелектриках домінує дипольний мотив структури: їх секступоль можна подати як полярно-нейтральне сполучення трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секступолів. У «істинних» п'єзоелектриках внутрішня полярність скомпенсована, але за певних граничних умов зміна форми секступолів й октуполів (див. рис. 8.3) приводить до виокремлення з них дипольного моменту, тобто вектора спонтанної поляризації. П'єзоелектрик перетворюється на штучно створений піроелектрик. Електричний момент (рис. 8.6, *а*) цілком скомпенсовано у чотирьох просторових діагоналях кубічної нецентросиметричної елементарної комірки, тому за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється. В октуполі внаслідок спеціального часткового обмеження деформацій (рис. 8.6, *б*) один із полярно нейтральних напрямків перетворюється на *особливий* полярний напрямок із дипольною компонентою P_c , а кристал відповідно до принципу Кюрі – на штучний піроелектрик. У відомому піроелектрику *танталаті літію* епюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 8.6, *б*.

8.3. Фізичні основи сегнетоелектрики

Сегнетоелектрики характеризуються спонтанною поляризацією P_c , напрямок якої можна змінювати прикладанням ззовні електричного поля. Власну поляризацію, крім сегнетоелектриків, мають також електрети і

піроелектрики. Однак, на відміну від *залишкової* поляризації електретів, *спонтанна* поляризація характеризує стабільний термодинамічний стан полярних діелектриків, тобто залишкова поляризація зникає під час нагрівання або опромінення електрета. Натомість спонтанна поляризація – це структурна особливість полярного кристала, яка тільки змінюється під зовнішніми впливами на піроелектрик (або сегнетоелектрик), але потім цілком відновлюється з набуттям ним початкових умов, у яких перебував кристал до цих впливів.

Піроелектрика – один з можливих проявів спонтанної поляризації P_c полярних кристалів. Прикладене ззовні електричне поле не може змінити напрямку спонтанної поляризації піроелектрика, яка зберігається аж до плавлення кристалу. В сегнетоелектриках P_c змінюється в електричному полі та з підвищенням температури знижується до повного зникнення – задовго до плавлення кристала.

Отже, сегнетоелектрики становлять підклас піроелектриків, у якому спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий, тому досить лабільний (піддатливий), тобто може бути змінений зовнішніми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском і т. ін. (рис. 8.8).

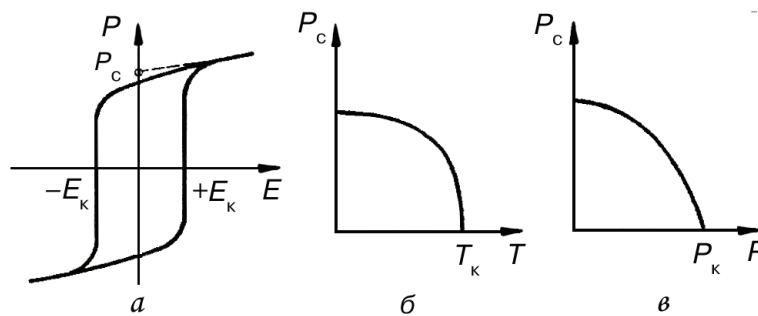


Рис. 8.8. Залежність поляризованості P сегнетоелектриків від напруженості електричного поля (а); спонтанної поляризованості P_c від температури (б); тиску (в)

Важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх електричним аналогом феромагнетиків, – це спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів, усередині кожного з яких спонтанна поляризація спрямована однаково, а напрямки P_c відмінні. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодоменний кристал (як електрет), створює в навколишньому просторі зовнішнє

електричне поле, енергія якого знижується зі зменшенням розмірів доменів. Однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних стінок – меж, що розділяють ділянки з різними напрямками спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється порівняно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Електричне поле E змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації, але зі збільшенням його домени збігаються і поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається й у разі зниження поля далі до нуля. Як бачимо на рис. 8.8, *а*, встановлена поляризація без подальшого прикладання зовнішнього поля (якщо $E = 0$) прагне зберігати постійний напрямок. Якщо ж змінити полярність прикладеного зовні поля E і збільшувати його в напрямку, протилежному до P_c , то воно, не змінюючи абсолютного значення спонтанної поляризації, стрибкоподібно змінить її напрямок.

Для такої примусової зміни напрямку P_c , тобто для *переполаризації сегнетоелектрика*, до нього треба прикласти електричне поле з певним значенням, яке називають коерцитивним E_k (рис. 8.8, *а*). Іноді це поле досягає дуже великого значення, тоді сегнетоелектрик не переполаризується і стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика у міру наближення його температури до точки Кюрі T_k його критичне поле $E_{кр}$ швидко зменшується, тому поблизу точки Кюрі спостерігається діелектричний гістерезис (коерцитивне поле E_k , як і P_c , перетворюється в нуль, якщо $T = T_k$). Натомість у піроелектрику точки Кюрі немає, і до електричного пробою P_c не змінює напрямку, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрямок внутрішньої поляризації.

З огляду на це вважають, що наявність діелектричного гістерезису – це необхідна і достатня умова сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну $T_{кр}$ та P_c , то зникають петля гістерезису і сегнетоелектричний стан (рис. 8.8, *б*). Так само, як і зростання температури, на значення P_c впливає підвищення гідростатичного (всебічного) тиску (рис. 8.8, *в*), що

призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика, але піроелектрик і під дією тиску зберігає P_c аж до руйнування кристала.

Отже, сегнетоелектрики – це особливі, *нелінійні піроелектрики*, які істотно відрізняються від лінійних піроелектриків, зокрема турмаліну або сульфату літію. Жодне електричне поле, прикладене до лінійних піроелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, не може змінити напрямку спонтанної поляризації аж до електричного пробою. Значення P_c у піроелектриках хоч і зменшується з підвищенням температури, але не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Навпаки, спонтанна поляризація P_c нелінійних піроелектриків (сегнетоелектриків) зазвичай стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час ФП, що відбувається в ньому.

Активними діелектриками вважають насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики, оскільки саме в них усі «перетворювальні» характеристики виражені найяскравіше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних модулів мають кристали сегнетової солі й сегнетоелектрик сульфойодиду сурми ($SbSI$), а піроелектричних коефіцієнтів – сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат й ін.), тому теплові приймачі інфрачервоного випромінювання, в яких використовується піроелектричний ефект, виготовляють саме із сегнетоелектриків (нелінійних піроелектриків). У п'єзоелектричній техніці найбільш широко застосовують сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектричну кераміку типу ЦТС = $PZT = Pb(Zr,Ti)O_3$. Як оптичні детектори (із функцією фотополаризації) натеper використовують кристали сегнетоелектрика дигідрофосфату калію (KDP), а для запису оптичних голограм – ніобат стронцію-барію і ніобат літію.

Модельні подання сегнетоелектриків. Розглянемо основні фізичні причини виникнення сегнетоелектричних властивостей у деяких іонних кристалах. Для сегнетоелектриків велике значення має насамперед *ангармонізм*, який проявляється в коливаннях іонів, що свідчить про нелінійність квазіпружного зв'язку між взаємним зміщенням іонів кристала.

Для якісного аналізу використовують одновимірний ланцюжок іонів як найпростішу модель, зокрема розкладання енергії U лінійного ланцюжка іонів у ряд за степенями пружних зміщень x :

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 + \dots \quad (8.1)$$

Для розгляду поляризації звичайних (лінійних) діелектриків досить обмежитися першим членом розкладання (8.1) $U(x) = 1/2 cx^2$, а для з'ясування ролі ангармонізму – простим наближенням, яке враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності c , перший ангармонічний член з коефіцієнтом ангармонізму $b > 0$. Для спрощення передбачають, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі (T_K), тобто у неполярній (параелектричній) фазі, центросиметричні, тоді як полярні сегнетоелектричні кристали – нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче T_K) до розкладання в ряд функції $U(x)$ додається лінійний за значенням спонтанного зміщення член Fx :

$$U(x) = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 - Fx, \quad (8.2)$$

де x – деформація; F – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції $U(x)$ для $c > 0$ і $c < 0$ побудовано на рис. 8.9, на якому бачимо, що нижче від точки Кюрі виникає постійне зміщення x_c , тобто спонтанна деформація, за якої енергія $U(x)$ мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан за $x = x_c$ рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

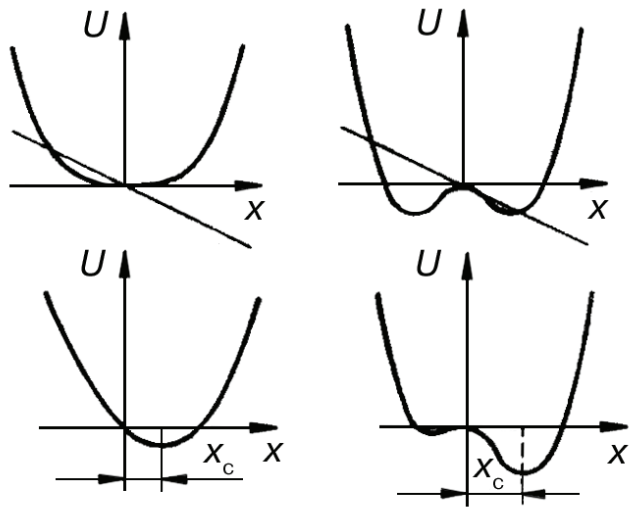


Рис. 8.9. Ангармонізм і сегнетоелектрика: залежність енергії U сегнетоактивного іона від його локалізації x у кристалічних ґратках з урахуванням лінійного за деформацією внеску Fx , що й зумовлює спонтанну деформацію x_c

$$\frac{\partial U(x)}{\partial x} = 0, \quad (8.3)$$

якщо $x = x_c$, тобто $cx_c + bx_c^3 - F = 0$.

Спонтанній поляризації відповідає електричне поле, назване коерцитивним полем: $F_c = \beta P_c$, де β – коефіцієнт Лоренца. Для одновимірної моделі сегнетоелектрика, поданої простим лінійним ланцюжком іонів, $P_c = np_c = nqx_c$, де n – концентрація; q – заряд іонів. Підставляючи співвідношення (8.3) у рівняння (8.2), отримаємо кубічне рівняння

$$cx_c + bx_c^3 - nq^2\beta x_c = 0, \quad (8.4)$$

де параметр c характеризує «пружність»; b – параметр ангармонізму. Рівняння (8.4) має такі три корені:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \pm \frac{\sqrt{nq^2\beta - c}}{b}. \quad (8.5)$$

Оскільки розглядаємо спонтанно поляризовану фазу зі спонтанною деформацією $x_c \neq 0$, то перший розв'язок ($x_1 = 0$) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

Аналіз двох інших отриманих розв'язків у формулі (8.5) дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки « \pm » означають два рівноцінні можливі напрямки спонтанної поляризації, що задовольняють два однакові за абсолютним значенням, але різні за напрямком зміщення іони: $\pm x_c$. Це відповідає двом значенням $\pm P_c$. Справді, спонтанна поляризованість сегнетоелектриків у одних частинах кристала спрямована в один бік, а в інших – у другий (ці ділянки з однаково спрямованою P_c називають доменами).

По-друге, у кристалах зі слабо вираженим ангармонізмом, коли $b \cong 0$, спонтанні зміщення іонів неможливі. Отже, *ангармонізм* – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів.

По-третє, рівняння (8.5) має дійсні корені $x_{2,3}$ тільки за умови $nq^2\beta > c$ (оскільки параметр $b > 0$). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації, – треба помножити ліву і праву частини $nq^2\beta > c$ на деформацію x :

$$nq^2\beta x > cx. \quad (8.6)$$

Права частина нерівності (8.6) відповідає пружній силі, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. За природою вона відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є взаємодією, що повертає неполярний стан. Отже, і в лівій частині нерівності (8.6) вираз $nq^2\beta x$ має розмірність і зміст сили, що називають провідною взаємодією (що призводить до сегнетоелектрики). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких провідна взаємодія перевищує протидійну взаємодію.

Аналізуючи вираз (8.6), можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють висока густина кристала (для цієї простої моделі це параметр n), великий електричний заряд q зміщуваних іонів (q^2), а також підвищений фактор Лоренца β . Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, переконуємося в його справедливості. Справді, серед великої кількості добре вивчених лужногалоїдних кристалів, зокрема NaCl, сегнетоелектрики невідомі, іони в цих кристалах однозарядні (Na^{+1} і Cl^{-1}), а фактор Лоренца малий: $\beta = 1/3\varepsilon_0$, де ε_0 – діелектрична проникність вакууму.

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію BaTiO_3 – іон титану Ti^{+4} має валентність 4 (тобто q^2 у 16 разів більший, ніж у лужногалоїдних кристалах), фактор Лоренца β у п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення $1/3\varepsilon_0$, що зумовлено його особливою кристалічною структурою, подібною до перовскіту – мінералу CaTiO_3 .

У перовскітах, які мають загальну формулу ABO_3 , малий за розміром іон В оточує кисневий октаедр (рис. 8.10), зміщення якого і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, де створюється спонтанна поляризація. Значне зміщення малого за розміром чотиривалентного катіона B^{+4} у кисневому октаедрі зумовлено тим, що великі аніони O^{-2} , які

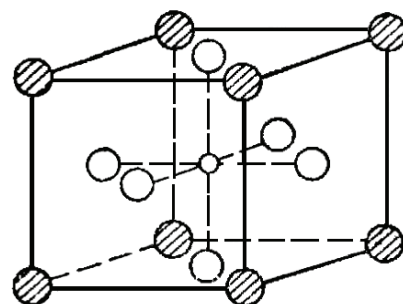


Рис. 8.10. Кристалічна структура перовскіту ABO_3 : сегнетоактивні іони B^{+4} , оточені кисневими октаедрами; іони A^{+2} , розмежовані між октаедрами

оточують його, відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра простір для зміщення малого іона B^{+4} . Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовскітах.

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовскіту. Основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 8.11, а декількох інших кристалів цього типу – в табл. 8.1, де, крім температури T_K , ФП, подано параметри закону Кюрі–Вейса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі, $\epsilon \cong C/(T - \theta)$, ширину забороненої зони для електронів провідності E_g і температурний коефіцієнт сегнетоелектричної м'якої моди у неполярній (параелектричній) фазі $\omega_{TO} = A\sqrt{(T - \theta)}$.

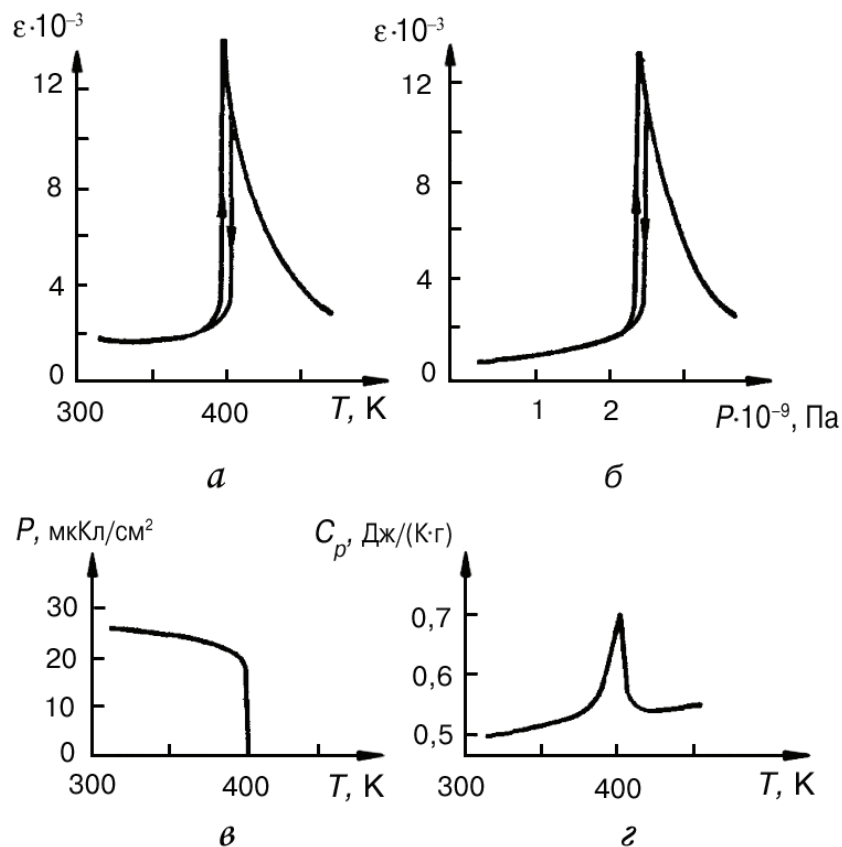


Рис. 8.11. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФП-I:

а – залежність діелектричної проникності ϵ від температури;

б – залежність ϵ від тиску; *в* – температурна залежність спонтанної поляризації;

г – температурна залежність теплоємності

Наявність такого особливого поперечного оптичного коливання – відмітна ознака перовскітових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*.

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу *впорядкування–розупорядкування* (табл. 8.2) вирізняються передусім на два порядки меншим значенням сталої Кюрі–Вейса C , а також наближенням температури ФП T_K до температури Кюрі–Вейса θ (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах описують за моделлю ФП-I, див. розд. 9).

Таблиця 8.1

**Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості
за даними досліджень НВЧ**

Речовина	P_s , мкКл·см ⁻²	T_K , К	θ , К	$3 \cdot 10^{-4}$, К	W_g , еВ	$A/2\pi$, ГГц · К ^{-1/2}
<i>Складні оксиди типу перовскіту</i>						
CaTiO ₃	–	–	– 90	4,5	3,2	170
SrTiO ₃	–	–	35	8,4	3,2	180
BaTiO ₃	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO ₃	80	780	730	15	3,1	90
KNbO ₃	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO ₃	70	1500	–	–	3,6	–
<i>Кристали з водородними зв'язками</i>						
Сегнетова сіль	0,25	297	291	0,17	–	–
	–	255	257	0,14	–	–
Дейтована сегнетова сіль	–	308	300	–	–	–
	0,35	251	253	–	–	–
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37
Халькогеніди						
SbSI	50	295	285	23	1,9	–
SbSBr	10	95	82	12	2,2	–
PbTe	–	–	–	14	0,2	–

Температурна залежність діелектричної проникності й спонтанної поляризованості сегнетоелектриків типу *впорядкування–розупорядкування*,

показана на рис. 8.12, відповідає термодинамічній теорії ФП-II. Динамічні властивості цих кристалів відрізняються від властивостей сегнетоелектриків із переходом типу зміщення.

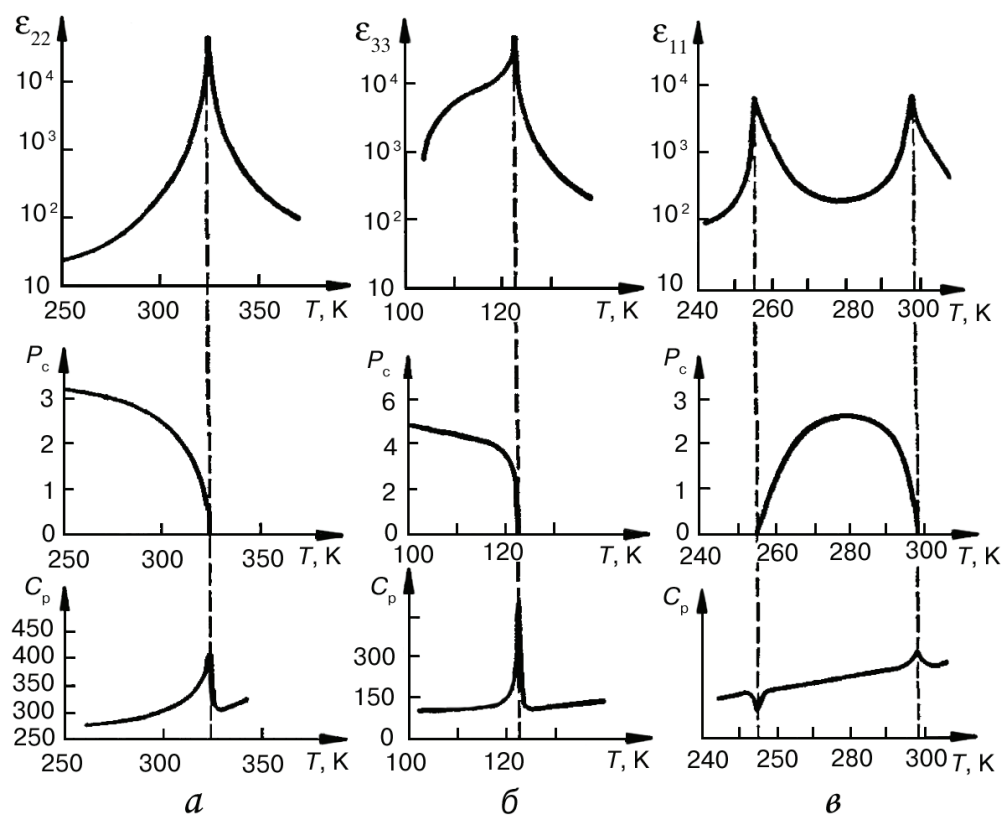


Рис. 8.12. Температурні залежності відносної діелектричної проникності, спонтанної поляризованості ($\text{мк}\cdot\text{Кл}/\text{см}^2$) і питомої теплоємності ($\text{Дж}/(\text{град}\cdot\text{моль})$) для кристалів, близьких до моделі ФП упорядкування–розупорядкування:

a – тригліцинсульфату (TGS) $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$;

б – дигідрофосфату калію (KDP) KH_2PO_4 ; *в* – сегнетової солі (CC) $\text{KNa}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Особливою і цікавою властивістю кристалів з переходом упорядкування–розупорядкування є ізотопний ефект – зміщення точки Кюрі в разі заміни водню на дейтерій (табл. 8.2), що свідчить про важливу роль *водневих зв'язків* для більшості сегнетоелектриків таких типів. Узагальнені основні експериментальні характеристики сегнетоелектриків типу впорядкування показано на рис. 8.12.

Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 8.2), які вирізняються малою шириною забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру ФП енергетично вигідне. Натомість монодомений кристал (рис. 8.13, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачається деяка енергія W_1 . Як бачимо, енергія зовнішнього поля майже дводоменого кристала буде меншою (рис. 8.13, *б*), ніж монодоменого. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися, обмежуючись підвищенням енергії W_2 , затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ділянки з різними напрямками P_c (рис. 8.13, *в*).

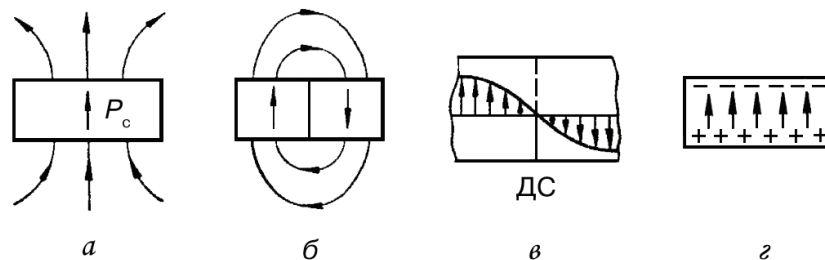


Рис. 8.13. Доменна структура сегнетоелектриків:

а – монодомений кристал, що створює в навколишньому просторі деполяризувальне електричне поле; *б* – дводомений кристал, деполяризувальне поле якого зменшилося;
в – структура доменної стінки (ДС), в околі якої P_c поступово змінює напрямок на протилежний; *г* – порівняння з піроелектриком, у якому деполяризувальне поле екрановано зарядами на поверхні кристала

Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума $W_1 + W_2$ буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються. Проте в навколишньому просторі вони зазвичай не створюють електричного поля, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, який рухається до поверхні (рис. 8.13, *г*). Зі зміною температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає ком-

пенсуватися електропровідністю і проявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі зрізи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки в ньому знову не виникне електрична компенсація P_c).

Можливість спонтанного дроблення на домени зумовлена лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як **піроелектрики, що розбиваються на домени**.

Проте для технічного застосування інколи потрібні саме монодоменні сегнетоелектричні кристали, зокрема у піроелектричних датчиках температури, в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ-зображення предметів на видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів з одночасним прикладанням електричного поля або введенням спеціальних домішок, які утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці, треба також створювати монодоменізовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямках, п'єзоефекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і подальшим охолодженням у сильному постійному електричному полі, використовуючи температурну залежність коерцитивного поля, яке істотно зменшується зі зниженням температури (у точці Кюрі $E_K = 0$). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону. Отже, п'єзокераміка становить *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів*, перегрівання якої призводить до її деполізації (як і в разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних властивостей, оскільки впорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків, зокрема нелінійність характеризується гістерезисом. Петлю діелектричного гістерезису (рис 8.8, а) спричи-

няє змушена орієнтація всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямку – відповідно до напрямку електричного поля. Така *переполаризація* сегнетоелектрика в зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність ($\epsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$). Цей діелектричний внесок дуже залежить від напруженості електричного поля; залежність $\epsilon(E)$ набуває технічного застосування.

Петля діелектричного гістерезису характеризує два різні стани поляризації сегнетоелектричного кристала, які стабільно зберігаються, якщо коерцитивне поле надто велике. Цю властивість використовують у *пристроях пам'яті* цифрових ЕОМ з подвійним кодом інформації та в інших приладах сучасної електроніки. Однак переполаризація сегнетоелектричних доменів зі збереженням прямокутності гістерезисної петлі можлива за порівняно незначної швидкості зміни поля за умови, що частота всього циклу не перевищує $10^4 \dots 10^6$ Гц для об'ємних кристалів (але набагато вища для тонких плівок). У разі НВЧ доменна переполаризація зазвичай не встигає впливати на змінне електричне поле, тому використання доменної нелінійності об'ємних сегнетоелектриків обмежується радіочастотним діапазоном. Зауважимо, що в тонких (менших за 1 мкм) сегнетоелектричних плівках час перемикання поляризації знижується до 10^{-9} с, що застосовується у пристроях пам'яті ЕОМ.

8.4. Антисегнетоелектрики і сегнетоеластики

Антисегнетоелектрики за фізичною природою, структурою та хімічним складом наближені до сегнетоелектричних кристалів, але в них $P_c = 0$, оскільки спонтанна поляризація, яка виникає під час ФП, *скомпенсована* в межах однієї елементарної комірки. Енергія антиполярного стану не дуже відрізняється від енергії полярної фази, зовнішні впливи можуть перетворити антисегнетоелектрик на сегнетоелектрик, оскільки сильне електричне поле ($E > E_K$) спричиняє ФП з антиполярної у полярну фазу, з цієї причини виникає *подвійна* петля діелектричного гістерезису (рис. 8.14, е).

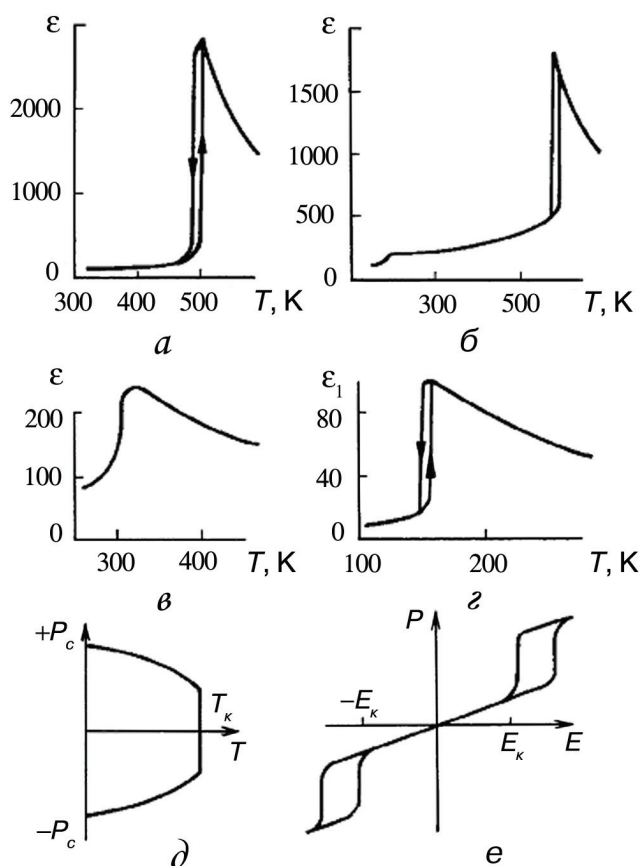


Рис. 8.14. Температурні залежності діелектричної проникності антисегнетоелектриків PbZrO_3 (а); NaNbO_3 (б); PbzMgWO_6 (в); NH_4PO_4 (г); компенсація спонтанної поляризованості в елементарній комірці антисегнетоелектрика (д); подвійна петля діелектричного гістерезису (е)

Такий ФП між антисегнето- і сегнетоелектриком може відбуватися не лише під впливом сильного електричного поля, але й у результаті зміни температури, наприклад у ніобаті натрію NaNbO_3 (рис. 8.14, б), в якому антисегнетоелектрична фаза виникає між температурами ФП 630 і 80 К. Нижче за температуру 80 К NaNb_3O_3 перетворюється в сегнетоелектрик, в якому співіснують сегнето- й антисегнетоелектричні фази.

Антисегнетоелектрична фаза виникає з параелектричної фази зазвичай із множенням елементарної комірки, тобто нижче від точки Кюрі в антиполярній фазі розмір елементарної комірки такого кристала у 2, 4, 8 разів перевищує розміри комірки в його неполярній фазі, а спонтанна поляризація компенсується протилежними зміщеннями зарядів у межах нової збільшеної комірки.

Отже, в антисегнетоелектриках завдяки множенню елементарної комірки вихідної (неполярної) фази виникає полярне зміщення під час ФП, яке компенсується на елементарному рівні, й сумарна спонтанна поляризація $P_c = 0$. У сегнетоелектриках ефекту множення елементарної комірки кристала під час ФП зазвичай не відбувається, тобто кожна елементарна комірка нижче від точки Кюрі поляризована однаково, і цей ефект підсумовується в об'ємі кристала, утворюючи $P_c > 0$.

В антисегнетоелектриках множення комірки кристалічної ґратки під час ФП змінює не тільки симетрію, але й об'єм зони Бріллюена. Це дозволяє припустити, що до антисегнетоелектричного ФП приводить динамічна нестійкість ґратки коливальних мод кристала на межі зони Бріллюена. Навпаки, у разі сегнетоелектричного ФП м'яка мода (низькочастотна поперечна оптична гілка) знижується з підвищенням температури в центрі зони Бріллюена, внаслідок чого сегнетоелектричний перехід не змінює об'єму цієї зони.

Отже, в антисегнетоелектриках критичне зниження частоти коливальної моди відбувається на межі зони Бріллюена, тому внаслідок ФП та зниження симетрії кристала об'єм цієї зони має зменшуватися.

Сегнетіелектрики – це такі кристали, у яких спонтанна поляризація P_c скомпенсована лише *частково* (за аналогією з феримагнетиками, в яких частково скомпенсована спонтанна намагніченість), тобто сегнетіелектрик – це не цілком скомпенсований антисегнетоелектрик. Окрім ніобату натрію, до сегнетіелектриків належать WO_3 і $PbCd_{1/2}W_{1/2}O_3$, а також деякі ізоструктурні до них сполуки.

Сегнетоеластики – це кристали (наближені за структурними властивостями до сегнетоелектриків), у яких ФП супроводжуються критичними змінами пружних сталих кристала, а за температури, нижчої від критичної T_K , – спонтанно деформований стан подібно до того, як у феромагнетиках виникає спонтанне намагнічення, а в сегнетоелектриках – спонтанно поляризований стан. За аналогією із сегнетоелектриками ці речовини називають сегнетоеластиками (в англійській літературі – фероеластиками).

У сегнетоеластичній фазі кристал може деформуватися по-різному, причому перехід від однієї *спонтанної деформації* до іншої здійснюється за умови прикладання зовнішніх механічних напружень. Як і сегнетоелектрик, сегнетоеластик нижче температури T_K розбивається на домени, в яких спонтанна деформація має різні напрямки. Подібно до процесу орієнтації сегнетоелектричних доменів електричним полем однорідне механічне навантаження монодоменізує сегнетоеластик, тобто перетворює його на однодоменний кристал.

Отже, до сегнетоеластиків належать кристали, які в певному інтервалі температур спонтанно деформовані, причому ця деформація може бути *переорієнтована* зовнішніми механічними впливами.

Якщо змінюється знак механічного напруження X , то й знак спонтанної деформації x також змінюється. У звичайних кристалах механічна жорсткість велика, деформація дуже мала і лінійно залежить від механічного напруження за законом Гука (рис. 8.15, *а*). Механічна жорсткість сегнетоеластиків, навпаки, у деяких напрямках невелика, тому деформація різко зростає у разі додавання напруження X (рис. 8.15, *б*). Однак після досягнення деякого *коерцитивного зусилля* X_k жорсткість знову зростає, відбувається характерне для гістерезису насичення.

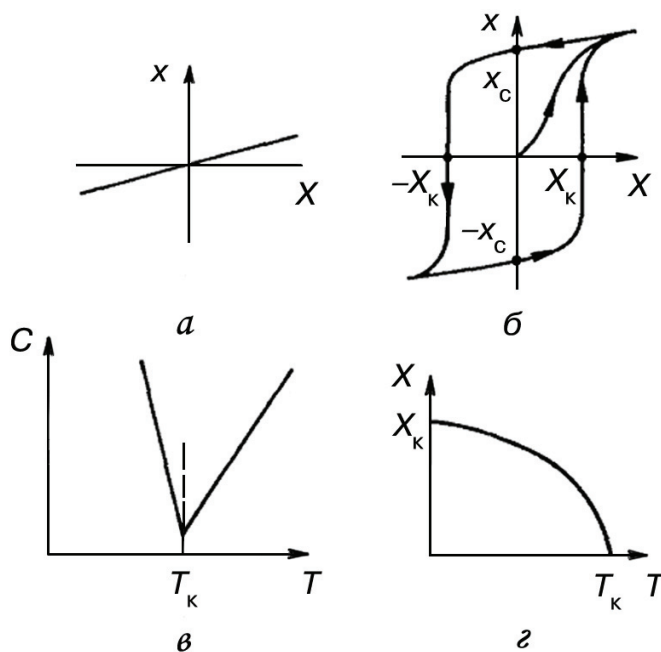


Рис. 8.15. Основні характеристики сегнетоеластиків:

- а* – лінійна залежність $x(X)$ у звичайних кристалах;
- б* – «механічний» гістерезис сегнетоеластиків;
- в* – температурна залежність критичної складової пружної твердості в околі ФП; *г* – температурна зміна спонтанної деформації

Зняття механічного напруження, на відміну від звичайних кристалів, не сприяє негайному відновленню недеформованого стану сегнетоеластиків: у них якийсь час зберігається *залишкова деформація*, що за значенням наближається до спонтанної деформації $+x_c$. Для того, щоб спричинити зміну деформації (від $+x_c$ до $-x_c$), потрібно прикласти до кристала зусилля протилежного знака, яке перевищувало б коерцитивне механічне напруження X_k . Отже, сегнетоеластик якийсь час може перебувати в одному з двох спонтанно деформованих станів – у стані розтягання ($+x_c$) або у стані

стиснення ($-x_c$). Із часом, однак, з'являються сегнетоеластичні домени, і загальна (макроскопічна) спонтанна деформація поступово релаксує до

середнього значення $x = 0$, наближаючись до вихідної (нульової) точки механічного гістерезису (рис. 8.15, б).

Параметр порядку для сегнетоеластичного ФП – це механічна деформація кристала, тому в сегнетоеластиках в околі ФП може не бути діелектричних і магнітних аномалій. Однак унаслідок зміни *симетрії* за ФП через появу (або зміну) п'єзоефекту або з інших причин відбуваються невеликі стрибки діелектричної проникності ϵ в околі сегнетоеластичних переходів (рис. 8.15, а, б), наприклад у сегнетоеластик – ортофосфаті свинцю $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

В іншому сегнетоеластик – молібдаті гадолінію $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ – параметром переходу також є механічна деформація, але як наслідок сегнетоеластичного переходу виникає і спонтанна поляризація (рис. 8.16, а). Варто наголосити, що, на відміну від сегнетоелектриків, у цьому кристалі значення спонтанної поляризації P_c підвищується у разі охолодження не за квадратичним, а за *лінійним законом*. Сегнетоелектрик, що виникає за таких умов як «побічний продукт» під час сегнетоеластичних переходів, називають **невласним**. У таких сегнетоелектриках параметр переходу – це не векторна (поляризованість), а тензорна фізична величина (у цьому разі компонента деформації – тензор другого рангу). Отже, невластний сегнетоелектрик $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ становить і сегнетоеластик, і сегнетоелектрик одночасно. Невеликого піка ϵ під час ФП (рис. 8.16, а) у цьому кристалі досягає тільки за низьких частот, коли кристал вільно деформується в електричному полі, як наслідок діелектричного внеску від п'єзоефекту. В діапазоні НВЧ, де п'єзодеформація у кристалі не встигає виникати, залежність $\epsilon(T)$ для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ не має істотних аномалій в околі переходу.

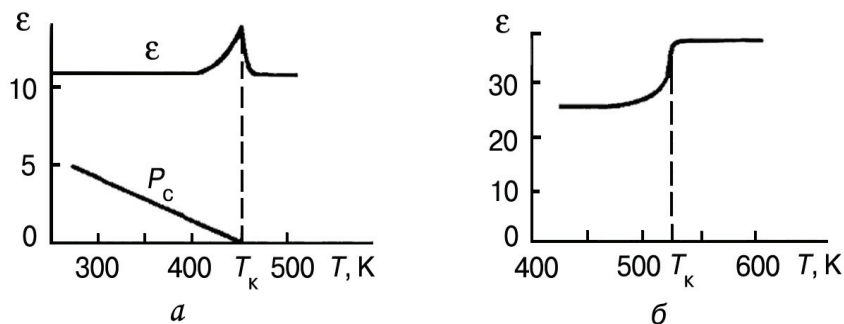


Рис. 8.16. Залежності діелектричної проникності й спонтанної поляризованості молібдату гадолінію (а); залежність $\epsilon(T)$ ортофосфату свинцю (б)

Спонтанна деформація сегнетоеластиків змінюється з підвищенням температури за законом, подібним до квадратичного: $x_c \sim (T_K - T)^2$ (див. рис. 8.15, з). Очевидно, що компонента деформації x_c змінюється в упорядкованій фазі так само, як і спонтанна намагніченість M_c феромагнетиків або спонтанна поляризованість P_c сегнетоелектриків.

Параметр, який критично змінюється в точці Кюрі (подібно до діелектричної проникності сегнетоелектриків або магнітної проникності феромагнетиків), для сегнетоеластиків – це та компонента тензора пружної жорсткості c_{ijkl} , яка спричиняє спонтанну деформацію за температури, нижчої від T_K . Температурну залежність критичної компоненти тензора пружної жорсткості (оберненої величині пружної піддатливості s_{ijkl}) для одного із сегнетоеластиків показано на рис. 8.15, в. Як і значення $1/\epsilon$ сегнетоелектриків, цей параметр у точці Кюрі наближається до нуля.

Критичне зменшення деяких компонентів тензора пружної жорсткості c_{ijkl} сегнетоеластика в параеластичній фазі зумовлює зниження швидкості звуку $v_{зв}$ у певних напрямках у кристалі. Іноді в околі сегнетоеластичного ФП швидкість звуку знижується до 300...400 м/с, тоді як у звичайних кристалах вона становить близько 4000 м/с, а в рідинах (у воді) – 1500 м/с. Після переходу з параеластичної у сегнетоеластичну фазу швидкість звуку знову підвищується, при цьому залишаючись нижчою, ніж у звичайних діелектричних кристалах. Це свідчить про те, що динамічні властивості сегнетоеластиків зумовлені **акустичною м'якою модою** коливань кристалічної ґратки, частота якої критично знижується в околі переходу так само, як у сегнетоелектриках типу зміщення знижується частота поперечної оптичної моди коливань.

Сегнетоеластичні переходи можуть бути як другого, так і першого роду. В сегнетоеластичному ортофосфаті свинцю ФП за температури 450 К відбувається зі стрибком деформації і належить до першого роду (ФП-I), а у сегнетоеластичному BiVO_4 за температури 530 К – ФП-II. Нижче від температури переходу в сегнетоеластиках може виникати і сегнетоелектрична фаза, тобто у цьому разі сегнетоеластична фаза одночасно є сегнетоелектричною.

Низька швидкість звуку свідчить про високу піддатливість пружних властивостей сегнетоеластиків до зовнішніх впливів, тому їх застосовують

в оптиці для *дефлекторів світла*, призначених для просторового сканування світлового променя. Пружні хвилі, які збуджуються п'єзоелектричним способом (із частотою 30...300 МГц), утворюють у сегнетоеластичу (або параеластичу) неначе оптичну дифракційну ґратку, крок якої залежить від частоти керівного електричного поля. Змінюючи частоту модуляції, можна керувати кутом відхилення світлового променя, який проходить через кристал. Окрім дефлекторів, сегнетоеластичи і параеластичи можна застосовувати в датчиках тисків та деформацій і в інших вимірювальних пристроях.

8.5. Нелінійність сегнетоелектриків і параелектриків

Нелінійність сегнетоелектриків. Сегнетоелектричні матеріали широко використовують в електроніці, наприклад, у багатьох компонентах такого сучасного пристрою, як мобільний телефон. У *мікрофоні* використовують прямий п'єзоелектричний ефект у сегнетокераміці, у *телефоні* – обернений п'єзоелектричний ефект. Окрім того, п'єзоелектричний ефект застосовують у *радіочастотних фільтрах*, реалізованих на ПАХ, створюваних у сегнетоелектричних плівках. У надвисокочастотних фільтрах (НВЧ-фільтрах) сигналів застосовують споріднені із сегнетоелектриками діелектричні матеріали високої проникності з малими втратами (див. підрозд. 4.5). І, нарешті, надмініатюрні *керамічні конденсатори* в мобільному телефоні також виготовляють із сегнетоелектричних матеріалів.

Однак однією з основних особливостей сегнетоелектриків, що забезпечує їх практичне використання, є наявність такої спонтанної поляризації, яка може обертати свій напрямок, – *ефекту перемикавання поляризації*. Цей ефект виражений тим більш чітко, чим більш прямокутна петля діелектричного гістерезису і чим менше значення коерцитивного поля E_k (рис. 8.17, а).

Наявність ефекту перемикавання є основною умовою для використання сегнетоелектриків в одному з двох стабільних станів поляризації, інформація про які інтерпретується як 0 або 1 у двійковій системі числення –

математичній базі сучасної обчислювальної техніки. Два протилежні значення спонтанної поляризації сегнетоелектрика ($+P_c$ та $-P_c$) у сегнетоелектричних кристалах і плівках можуть зберігатися довгостроково, забезпечуючи тим самим у запам'ятовувальних пристроях ЕОМ записування і зберігання інформації за двійковим кодом.

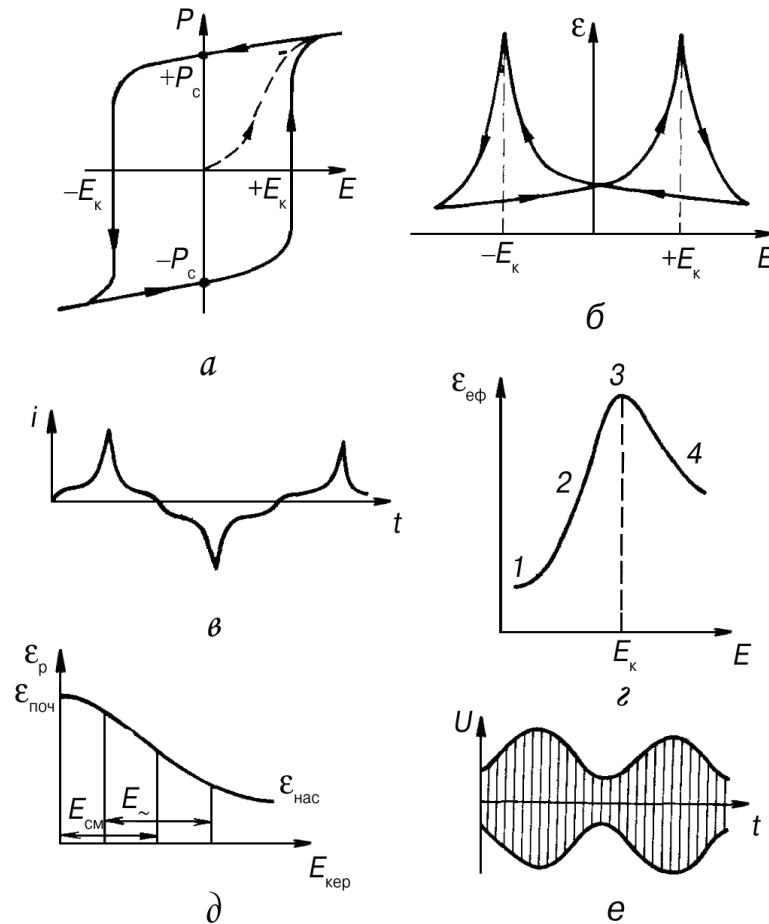


Рис. 8.17. Основні нелінійні властивості сегнетоелектриків:
 а – діелектричний гістерезис; б – динамічна нелінійність;
 в – нелінійний струм через сегнетоконденсатор; г – ефективна нелінійність;
 д – реверсивна нелінійність; е – амплітудна модуляція
 за допомогою сегнетоконденсатора

Наприклад, імпульс позитивної полярності орієнтує домени і призводить до залишкової поляризації, яка наближено дорівнює $+P_c$. Наступний позитивний імпульс (що зчитує інформацію) у цьому разі не призводить до переполяризації, тому струм, який проходить через сегнетоелектричний елемент пам'яті, стає нехтовно малим. Якщо ж спочатку був записа-

ний негативний імпульс, то у процесі зчитування позитивним імпульсом відбувається переполяризація – стрибок поляризації від $-P_c$ до $+P_c$, який призводить до значного імпульсу струму через сегнетоелектричний конденсатор. Аналогічно сегнетоелектрична плівка може керувати струмом каналного транзистора, якщо сегнетоелектричний шар, який напилюється у процесі виготовлення мікросхеми, використовується як «підзатворний» діелектрик.

На практиці застосовують у запам'ятовувальних пристроях, зокрема в матричних, і як логічні елементи не «об'ємні», а тонкоплівкові сегнетоелектрики, інтегровані з напівпровідником. Принциповими особливостями пристроїв, які ґрунтуються на перемиканні поляризації у сегнетоелектриках, є досяжність високої щільності інтеграції (до 10^{12} біт/см²), мале енергоспоживання, радіаційна стійкість й ін.

Окрім застосування в обчислювальній техніці, нелінійні діелектрики дозволяють перетворювати електричні сигнали (модуляція, посилення, детектування і т. ін.). У звичайних діелектриках електрична індукція діелектриків пропорційна напруженості електричного поля $D \sim \varepsilon E$, або, що те саме, індукована електричним полем поляризація лінійно зв'язана з полем $P \sim \chi E$, причому $\varepsilon = 1 + \chi$. Однак у сегнетоелектриках (і параелектриках) ці лінійні співвідношення порушуються, оскільки діелектрична проникність сама залежить від напруженості поля $\varepsilon = \varepsilon(E)$, або $\chi = \chi(E)$.

Діелектрична проникність характеризується відношенням поляризації до поля: $\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_0 E$. У сегнетоелектриках $\varepsilon \gg 1$, тому $\varepsilon \approx P/\varepsilon_0 E$, де $P = P_{\text{інд}} + P_{\text{ор}}$ ($P_{\text{інд}}$ – індукована поляризація; $P_{\text{ор}}$ – орієнтаційна (доменна) поляризація). Як бачимо з рис. 8.17, б, в області стрибків поляризації залежність $\varepsilon(E)$ проходить через гострі максимуми за напруженостей поля $-E_K$ і $+E_K$, тобто за період зміни синусоїдальної напруги «миттєва» ємність сегнетоелектричного конденсатора двічі проходить через пікові значення, внаслідок чого струм, що проходить через нелінійний конденсатор, має різко несинусоїдальну форму (рис. 8.17, в). Усереднюючи ε за період, отримаємо *ефективну* діелектричну проникність $\varepsilon_{\text{еф}}$, залежність якої від ефективного значення напруженості поля характеризується кривою з мак-

симумом (рис. 8.17, *з*), більш пологим, ніж максимум миттєвих значень ε на рис. 8.17, *б*.

На ділянці 1 залежності $\varepsilon_{\text{еф}}(E)$ у слабких електричних полях нелінійності майже немає, оскільки цієї напруженості поля недостатньо, щоб спричинити доменну переполаризацію, і діелектричну проникність називають $P_{\text{інд}}$. На ділянці 2 значення $\varepsilon_{\text{еф}}$ стрімко підвищується, тому що до $P_{\text{інд}}$ додається орієнтаційна поляризація $P_{\text{ор}}$. У сильному полі, коли фактично всі домени беруть участь у переполаризації, залежність $\varepsilon_{\text{еф}}(E)$ досягає максимуму – на ділянці 3. У разі подальшого збільшення поля на ділянці 4 діелектрична проникність знижується, оскільки внесок $P_{\text{інд}}$ невеликий, $P_{\text{ор}}$ уже не зростає, а напруженість поля E продовжує підвищуватися.

Внаслідок дуже великої зміни $\varepsilon_{\text{еф}}(E)$ ефективну нелінійність сегнетоелектриків недоцільно описувати рядом (3.4) (див. підрозд. 3.1). На практиці доменну нелінійність варто характеризувати коефіцієнтом $K_{\text{еф}} = \varepsilon_{\text{max}}/\varepsilon_{\text{почат}}$, який у нелінійних конденсаторах (варикондах) досягає 20. Ефективна нелінійність варикондів використовується у пристроях множення частоти (виокремлюються найвищі гармоніки струму) для підвищення контрастності зображення – у фотолюмінесцентних екранах, в обмежувачах напруги (де ємність різко зростає з напругою та її опір змінному струму знижується).

Крім ефективної нелінійності, варикондам характерна (і використовується в радіотехнічних пристроях) також *реверсивна нелінійність* – змінювання ε_r у змінному полі під дією прикладеного одночасно керівного електричного зміщення $E_{\text{кер}}$ (див. рис. 8.17, *д*). Керівне поле $E_{\text{кер}}$ «жорстко» орієнтує домени і вилучає їх із переполаризації, внаслідок чого ε_r знижується, досягаючи насичення $\varepsilon_{\text{нас}}$. У варикондах коефіцієнт реверсивної нелінійності, тобто відношення початкової діелектричної проникності до діелектричної проникності в режимі насичення ($K_r = \varepsilon_{\text{поч}}/\varepsilon_{\text{нас}}$), досягає 10. Реверсивна нелінійність використовується для електричного керування ємністю сегнетоконденсатора. Ефективність такого керування істотно зростає, якщо конденсатор задіяно у резонансному контурі. Залежність $\varepsilon_r(E_{\text{кер}})$ може застосовуватися, наприклад, для амплітудної модуляції височастотного сигналу (рис. 8.17, *е*). Щоб модуляційна характеристика

була лінійною, крім керівного змінного поля, доцільно прикласти постійне електричне зміщення $E_{зм}$ (рис. 8.17, ∂).

Реверсивну нелінійність, на відміну від ефективної, використовують у більш широкому діапазоні частот, якщо напруга височастотного сигналу невелика. У цьому разі керівне поле призводить до анізотропії ϵ та ефекту насичення поляризації. У разі застосування неполярної (параелектричної) фази реверсивна нелінійність може бути використана й у НВЧ-діапазоні.

Нелінійність параелектриків проявляється як залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля, тобто $\epsilon(E)$. Як було встановлено у підрозд. 4.4, до параелектриків належать діелектрики з великим значенням діелектричної проникності, яка залежить від температури за законом Кюрі–Вейса $\epsilon(T) \approx C/(T - \theta)$.

Параелектриками вважають сегнетоелектрики вище від точки Кюрі та близькі до них речовини (SrTiO_3), які за низьких температур не переходять у полярну фазу внаслідок квантових ефектів. Доменів вище від точки Кюрі немає, тому височастотні діелектричні втрати (які в сегнетоелектриках зумовлені доменами) у параелектриках порівняно невеликі. З огляду на це параелектрики можна використовувати як нелінійні діелектрики аж до частот $10^9 \dots 10^{11}$ Гц. Діелектрична проникність параелектриків залежить як від температури T , так і від електричної напруженості E :

$$\epsilon(T) \approx \frac{C}{T - \theta}; \quad \epsilon(E) \approx \frac{\epsilon(T)}{\sqrt[3]{1 + 3\beta\epsilon_0^3\epsilon^3(T)E^2}}, \quad (8.7)$$

де C – стала Кюрі–Вейса; θ – температура Кюрі–Вейса; β – коефіцієнт у ряді Ландау (див. розд. 9).

Вираз (8.7) для подальшого аналізу доцільно подати у вигляді ряду, який швидко збігається:

$$\epsilon(T, E) \approx \frac{C}{T - \theta} - \frac{K}{3} \frac{C^4 E^2}{(T - \theta)^4} \frac{2}{9} + \frac{2}{9} K^2 \frac{C^7 E^4}{(T - \theta)^7},$$

де $K = 3\beta\epsilon_0^3$.

Визначимо $TK\varepsilon$ та нелінійність N :

$$TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx -\frac{1}{T-\theta} + \frac{KC^3}{(T-\theta)^4} E^2 - \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^7} E^4; \quad (8.8)$$

$$N = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \approx -\frac{2}{3} \frac{KC^3}{(T-\theta)^3} E + \frac{2}{3} \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^6} E^3. \quad (8.9)$$

Співвідношення (8.8) і (8.9) проілюстровано графічно на рис. 8.18, на якому бачимо, що значення $TK\varepsilon$ залежить від електричного поля, а нелінійність N – від температури. За деякої температури нелінійність стає максимальною, що становить великий інтерес у зв'язку з вибором робочих режимів НВЧ-варикондів для їх використання в технічних пристроях. Визначимо за формулою (8.9) напруженість поля E_{\max} , за якої нелінійність максимальна:

$$E_{\max}^2 = \frac{(T-\theta)^3}{3KC^3}.$$

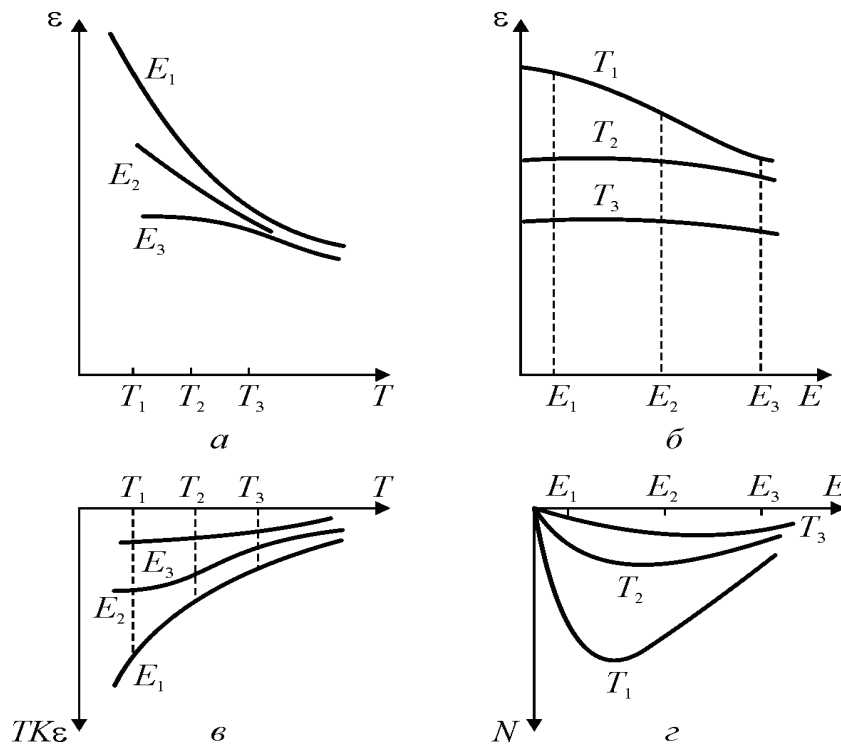


Рис. 8.18. Основні властивості параелектриків:

$a, б$ – залежності ε від температури і напруженості поля; $в$ – залежність $TK\varepsilon$ від температури; $г$ – залежність нелінійності N від напруженості поля

Параметр E_{\max} характеризує параелектричну «жорсткість» нелінійного матеріалу і визначає вибір робочої електричної напруги, яку на практиці прагнуть знизити, щоб не тільки підвищити надійність пристрою (робоча напруга має бути істотно нижчою від напруги електричного пробою), але й знизити керувальні потужності (які призводять до нагрівання нелінійного діелектрика).

Завдяки малій інерційності керування, високій радіаційній стійкості й стійкості до перевантажень НВЧ-вариконди досить перспективні для застосування як параметричних підсилювачів, модуляторів сигналів НВЧ, фазообертачів тощо. За криогенних (гелієвих) температур найбільш поширений танталат калію, який має низький рівень діелектричних втрат за низьких температур, а титанат стронцію – за азотних температур, вариконди типів $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ і $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ – за нормальних температур. Для практичних застосувань сегнетоелектриків на НВЧ бажано, щоб значення і температурна залежність ϵ були найменшими, а нелінійність – найбільшою. Однак зі співвідношень (8.8) та (8.9) випливає, що нелінійність пропорційна кубу діелектричної проникності, а поле, в якому нелінійність максимальна, збільшується з віддаленням від точки Кюрі–Вейса як $(T - \theta)^{3/2}$. З огляду на це різні технічні вимоги, які ставлять до НВЧ-діелектриків (термостабільність, нелінійність і мале значення ϵ), задовольнити важко, але можна, якщо застосовувати тонкі плівки параелектриків.

Нелінійні параелектричні плівки. Нелінійні параелектричні елементи НВЧ зазвичай виготовляють у вигляді тонких плівок, нанесених на основу з діелектрика, який має високу теплопровідність (BeO або MgO). Забезпечення підкладок належного тепловідведення запобігає перегріванню нелінійної на НВЧ плівки, густина енергії якої може досягати великого значення. Різні коефіцієнти теплового розширення основи і плівки призводять до виникнення у плівці механічного напруження, внаслідок чого значення ϵ плівки знижується, залежність $\epsilon(T)$ сильно розмивається; робоча електрична напруга плівки знижується, а пробивна напруга підвищується.

Для застосування в техніці НВЧ перспективними виявилися тільки сегнетоелектрики з фазовим переходом типу «зміщення», причому вони мають

бути регулярними твердими розчинами і використовуватися вище від точки Кюрі, тобто у тому температурному інтервалі, в якому плівки перебувають у параелектричній фазі, оскільки нижче від точки Кюрі (у сегнетоелектричній фазі) діелектричні втрати плівок у діапазоні НВЧ стрімко підвищуються через появу полідоменної структури.

Для «безінерційного» керування застосовують параелектричні плівки завтовшки $0,1 \dots 1$ мкм та діелектричною проникністю $\varepsilon = 300 \dots 1000$, нанесені на діелектричну підкладку з $\varepsilon_{\text{підк}} \approx 10$. Для електричного керування значенням ε на плівку наносять електроди у вигляді гребінчастої структури і тільки з одного боку. Типову характеристику $\varepsilon(E)$, що використовується у плівкових пристроях НВЧ, показано на рис. 8.19. «Керованість» параелектриків зовнішнім електричним полем, тобто параметр $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$, тим більша, чим більше значення ε . Нелінійність N суттєво підвищується зі збільшенням значення проникності: $N = \varepsilon^{-1} d\varepsilon/dE \sim \varepsilon^3$.

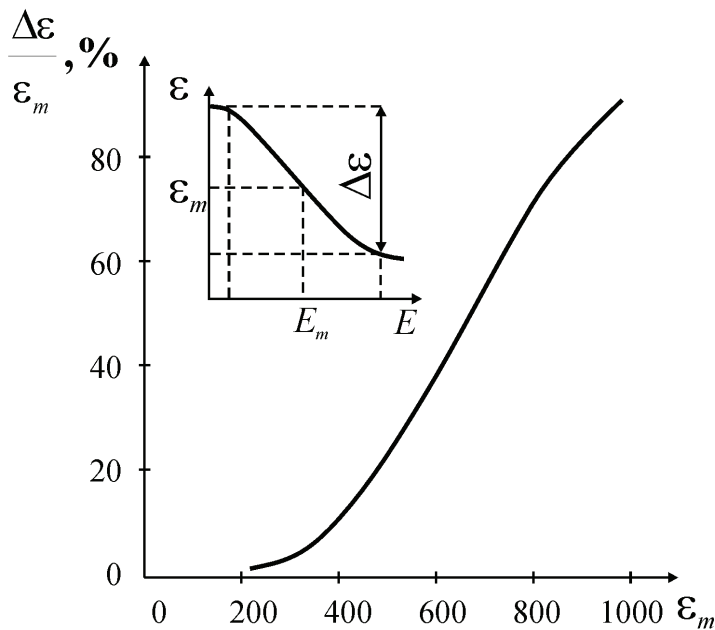


Рис. 8.19. Електрична керованість значенням діелектричної проникності параелектричних плівок; відносний параметр $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$ для плівок BST: ε_m за поля E_m характеризує робочу ділянку в разі фазової модуляції

Зазвичай чим тонша параелектрична плівка, тим менші значення ε і діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, але при цьому знижується й керованість $\Delta\varepsilon/\varepsilon_m$. Діелектричні втрати плівок значно менші за втрати об'ємних зразків таких самих нелінійних елементів НВЧ. Як показали дослідження, більш придатним для застосування в діапазоні НВЧ є твердий розчин $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3 = \text{SPT}$. Обидва компоненти SPT характеризуються малозгасаючим «м'яким» фоном, тому дають порівняно малий внесок у НВЧ-втрати.

Узагальнення

1. Активними діелектриками можна назвати матеріальні середовища, що дозволяють безпосередньо перетворювати енергію та інформацію. Так, п'єзоелектрик перетворює електричну енергію в механічну (і навпаки), піроелектрик – теплову енергію в електричну (та навпаки); нелінійні діелектричні пристрої здатні змінювати частоту сигналу, виконуючи модуляцію і детектування, тобто перетворювати інформацію. Ці активні функції зумовлено фізичною структурою та хімічним складом деяких матеріалів, здебільшого діелектриків.

2. Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків *одновимірною впорядкованістю* (1D), тобто дипольною структурою. За аналогією (і з тим самим рівнем наближення) в «істинних» п'єзоелектриках-непіроелектриках можна передбачити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності. Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодеоформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секступольну 2D, так і октупольну 3D власну полярність п'єзоелектричних кристалів, виокремивши компоненти секступольного та октупольного електричних моментів.

3. Сегнетоелектрики характеризуються спонтанною поляризацією, напрямком якої може змінити прикладене ззовні електричне поле. Власну поляризацією, крім сегнетоелектриків, мають також електрети, полярні кристали. Однак, на відміну від нерівноважної залишкової поляризації електретів, спонтанна поляризація полярних діелектриків характеризує їх стабільний (термодинамічно стійкий) стан. Від піроелектриків сегнетоелектрики відрізняє їх здатність до *переполаризації* – переорієнтації спонтанної поляризації під дією електричного поля, за якої відбувається діелектричний гістерезис. Окрім того, сегнетоелектрики – це піроелектрики, що розбиваються на домени.

4. Сегнетоелектрики характеризуються сильно вираженими нелінійними властивостями. На звукових частотах і радіочастотах нелінійні сегнетоелектричні конденсатори (варіконди) дозволяють досягти модуляції

сигналів та ефективної генерації вищих гармонік. У діапазоні НВЧ для модуляції фази сигналу і перебудови фільтрів використовуються тонкоплівкові сегнетоелектрики типу зміщення в параелектричній фазі. Оптичну нелінійність діелектриків застосовують у таких нових галузях електронної техніки, як електрооптика й нелінійна оптика.

5. За аналогією з феро-, антиферо- та феримагнетиками розрізняють сегнето-, антисегнетоелектрики, в яких спонтанна поляризація скомпенсована у досить складній елементарній комірці, а також сегнетіелектрики, в яких антиполяризація не повністю скомпенсована. Механічним аналогом феромагнетиків і сегнетоелектриків є сегнетоеластики, в яких нижче фазового переходу виникає спонтанна деформація. Співіснування спонтанної деформації та спонтанної поляризації характерно для невласних сегнетоелектриків.

6. Нелінійність сегнетоелектриків виражена як у петлі гістерезису, так і у великій залежності діелектричної проникності від електричного поля. Розрізняють нелінійність ефективної діелектричної проникності у змінному полі, за якої $\epsilon_{\text{ef}}(E)$ може змінюватись у 10...50 разів, та реверсивну нелінійність, коли залежно від керівного поля зміщення $\epsilon_p(E_{\text{кер}})$ може зменшуватися до 10 разів. Останній вид нелінійності використовують у параелектричних плівках для керування пристроями НВЧ.

Контрольні запитання

1. Назвіть спільні та відмінні ознаки у ряді «сегнетоелектрик–піроелектрик–електрет–п'єзоелектрик».
2. Класифікуйте електричні, механічні, теплові ефекти у полярних діелектриках.
3. Що свідчить про зв'язок піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей?
4. Які основні електричні властивості сегнетоелектриків?
5. Наведіть модельне подання сегнетоелектрики.
6. Які ви знаєте основні сегнетоелектрики?

7. Чому виникає і як використовується доменна структура сегнетоелектриків?
8. Що відрізняє антисегнетоелектрики від сегнетоеластиків?
9. Як описують і використовують нелінійність сегнетоелектриків?
10. Як описують і використовують нелінійність параелектриків?

9. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

З макроскопічного погляду *фаза* – фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має певну сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомими фазовими переходами (ФП) є агрегатні перетворення типу $\text{газ} \Leftrightarrow \text{рідина} \Leftrightarrow \text{тверде тіло}$.

Для багатьох технічних застосувань твердотільних матеріалів вагоме значення мають ФП, що відбуваються в деяких твердих і рідких речовинах *без зміни їх агрегатного стану* – в межах лише твердої або тільки рідкої фази. Ці перетворення відбуваються внаслідок електронних, дипольних, магнітних та інших взаємодій структурних елементів речовини – іонів, атомів, молекул або їхніх комплексів.

Поблизу ФП структура речовини стає надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін T , E , H або X електричні, оптичні й інші властивості речовин помітно змінюються. Саме надвисоку чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

У разі зміни зовнішніх умов електричні властивості кристалів (електропровідність, діелектрична та магнітна проникність, оптична активність і т. ін.) зазвичай змінюються плавно, однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибкоподібно, іноді на кілька порядків, що свідчить про якісну зміну властивостей кристала, тобто про те, що в ньому відбувся ФП.

Фазові переходи в діелектриках, магнетиках, металах і напівпровідниках, зумовлені зміною параметрів навколишнього середовища, супроводжуються істотною перебудовою їх електронної, фононої, дипольної, магнетонної або інших підсистем, а також зміною їх симетрії в околі ФП. Різноманітні ФП у *полімерах* залежать від особливостей кінетики міжмолекулярних взаємодій, тобто виникають орієнтаційне плавлення, кристалізація, склування тощо. У *рідких кристалах* ФП відповідають появі або зміні лінійного, площинного чи гвинтоподібного впорядкування анізотричних молекул.

Мікроскопічною характеристикою фази зазвичай вважають **параметр упорядкування** (параметр порядку) η , зокрема у кристалах це міра відхилення певної фази від стану з вищою симетрією. Залежно від того, які мікроскопічні взаємодії приводять до ФП і які при цьому відбуваються зміни структури, параметр η набуває різного фізичного змісту. В сегнетоелектриках параметр порядку відповідає ступеню впорядкування системи електричних диполів, у феромагнетиках – системі магнітних спінових моментів. Параметру порядку можна надати й ширшого змісту, зокрема у разі ФП зі *зміною агрегатного стану* він характеризує ступінь регулярності у взаємному розміщенні атомів або молекул.

9.1. Фазові переходи першого і другого роду

Попри велику різноманітність ФП у речовинах, можна ввести деякі загальні критерії для їх класифікації. Згідно з поглядами Еренфеста, в основу класифікації може бути покладено характер зміни в околі переходу як основних *термодинамічних функцій*, так і їх похідних. Тип ФП визначається найменшим порядком відмінних від нуля частинних похідних від термодинамічного потенціалу Φ , який становить функцію об'єму V , температури T , тиску p , ентропії S та інших макроскопічних параметрів, якими можна описати стан термодинамічної системи, зокрема речовини, яка зазнає ФП.

Класичними прикладами ФП-I вважають плавлення (або кристалізацію) та випаровування (або конденсацію). Якщо під час переходу речовини з однієї фази у другу відбувається різка (стрибкоподібна) зміна термодинамічного потенціалу Φ і ентропії S , тобто вивільняється (або поглинається) «прихована теплота», то такі переходи, за класифікацією Еренфеста, належать до ФП-I.

Однак для кола питань, які розглянуто у цьому підручнику, найбільш значущі ФП-II, коли різко змінюються перші похідні від термодинамічних потенціалів. Іноді ці переходи відбуваються в межах одного (зазвичай кристалічного) агрегатного стану і мають формальні ознаки ФП-I, залишаючись при цьому близькими за своєю природою до ФП-II.

За результатами порівняння температурних залежностей термодинамічного потенціалу двох фаз – фази I (Φ_I) і фази II (Φ_{II}), – показаного на рис. 9.1, бачимо що за низької температури більш стабільна фаза II, енергія якої нижча, а за високої температури з тієї самої причини стабільніша фаза I.

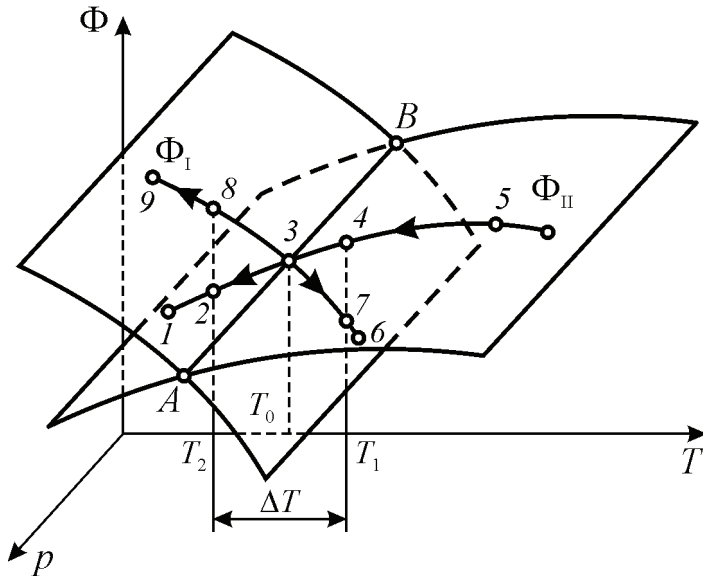


Рис. 9.1. Термодинамічні потенціали кристала, який характеризується фазовим переходом; ΔT – температурний гістерезис у разі ФП-II

Фазовий перехід *другого* роду відбувається тоді, коли енергії фаз I і II зрівняються, тобто за температури T_0 . Тоді з підвищенням температури енергія системи змінюється вздовж лінії 1–2–3–4–5, а в разі зниження температури – вздовж лінії 6–7–3–8–9, і перехід відбувається у точці 3, що відповідає температурі T_0 .

Окрім того, на рис. 9.1 ураховано також залежність потенціалу Φ від тиску p .

Ліворуч від лінії AB (перетину двох поверхонь), яка відповідає однаковим потенціалам обох фаз, енергія нижча для фази II, яка стає більш стабільною, а праворуч, навпаки, більш стабільна (енергетично вигідніша) вже фаза I.

Фазовий перехід першого роду передбачає можливість перегрівання та переохолодження, зокрема у разі нагрівання він відбувається за температури T_1 (лінія 1–2–3–4–7), а з охолодженням – за T_2 (лінія 6–7–3–8–2). Отже, ФП-I характеризується *температурним гістерезисом*, а саме: у процесі охолодження фаза I перетворюється у фазу II не точно за температури $T = T_0$, а за нижчої температури T_2 , тобто відбувається *переохолодження* фази I, тоді як під час нагрівання – *перегрівання* фази II і перетворення $II \Rightarrow I$ за $T_1 > T_0$. Температурний інтервал гістерезису $\Delta T = T_1 - T_2$ залежить від багатьох умов, зокрема від швидкості зміни температури, структурної досконалості й чистоти досліджуваної речовини.

Розмір стрибка ентропії ΔS , який характеризує зміну прихованої теплоти, і стрибка об'єму ΔV у разі зміни температури поблизу ФП-I, показано на рис. 9.2, *а*. Розмір цих стрибків у разі ФП-II залежить від конкретних фазових переходів у різних речовинах. Чим менші стрибки ΔS і ΔV , тим ближче за своїм характером ФП-I стає до ФП-II, за якого $\Delta S \rightarrow 0$ і $\Delta V \rightarrow 0$.

Внаслідок стрибків термодинамічних функцій (у разі ФП-I) *похідні* від цих функцій зазнають *нескінченних розривів*. Першими похідними ентропії та об'єму за змінної температури і постійного тиску є питома теплоємність C_p і термічне розширення α_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p ; \quad \alpha_p = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (9.1)$$

Експериментальні температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ і термічного розширення $\alpha_p(T)$ (в умовах постійного тиску p) свідчать про те, що поблизу ФП-I ці параметри мають вузькі, але досить великі екстремуми.

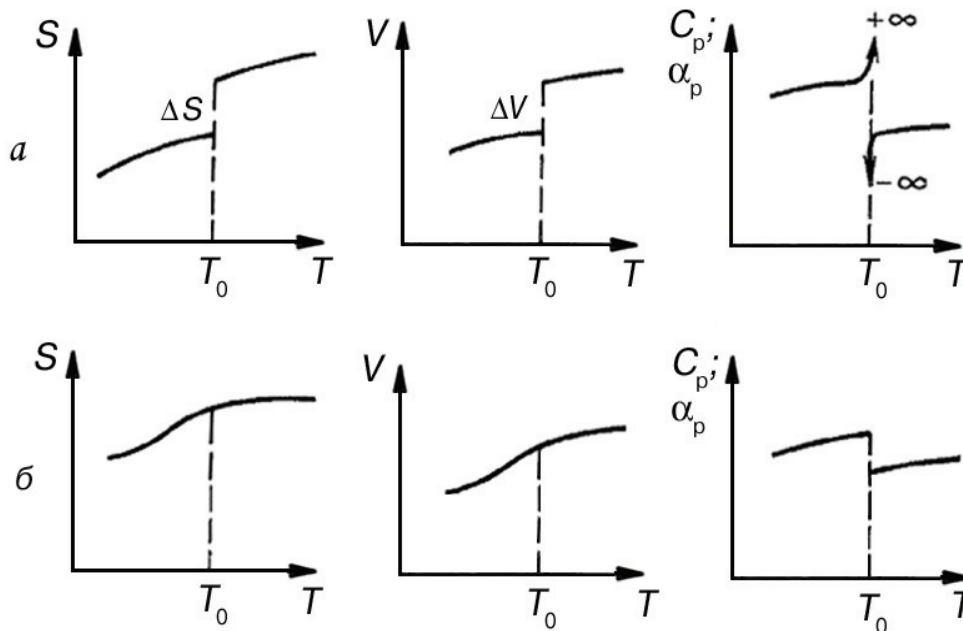


Рис. 9.2. Зміна термодинамічних параметрів речовини в околі ФП-I (*а*) і ФП-II (*б*)

Фазовий перехід другого роду характеризує такі зміни властивостей кристала, за яких *термодинамічний потенціал, ентропія, об'єм змінюються неперервно, а їх перші похідні, зокрема C_p і α_p , зазнають скінченно-го стрибка* (рис. 9.2, б). У відповідних експериментах в околі ФП-II у критичній точці (точці переходу) справді спостерігаються максимуми в температурних залежностях $C_p(T)$ і $\alpha_p(T)$, однак вони не настільки великі, як у разі ФП-I.

Поділ на ФП-I і ФП-II підтверджено багатьма дослідженнями теплових і механічних властивостей різних речовин. Виявляється, що дуже великий стрибок ентропії, що вирізняє ФП-I, виникає лише під час переходів, викликаних зміною *агрегатного стану* (кристал \Leftrightarrow рідина \Leftrightarrow газ). Якщо ж фазові перетворення відбуваються всередині однієї з конденсованих фаз, тобто в межах тільки кристалічного або тільки рідкого стану речовини, то фазові переходи зазвичай лише наближені, але не відповідають наведеній класифікації. Домінують ФП-II, котрі, однак, можуть мати і деякі ознаки ФП-I.

Під час ФП-II *стрибкоподібно змінюється лише симетрія* (зазвичай зменшується за температури, нижчої від критичної T_0), а термодинамічний потенціал змінюється майже неперервно (рис. 9.2, б). Фазові переходи другого роду – поступові, плавні, не мають температурного гістерезису й не супроводжуються стрибками енергії або об'єму кристала (чи рідини). Однак у результаті такого переходу виникає принципово нова фізична властивість – речовина може стати сегнетоелектричною, феромагнітною, надпровідною, надплинною та ін.

Як у кристалах, так і в рідких кристалах під час дослідження ФП спостерігаються й більш складні закономірності, що відрізняються від описаних ідеалізованих граничних варіантів ФП-I і ФП-II. Теорія Еренфеста пояснює лише деякі якісні особливості зміни властивостей речовини поблизу ФП.

Термодинамічною теорією, що дозволяє кількісно описати зміни властивостей речовини в околі ФП-II (а також в околі ФП-I з малими стрибками ентропії, близьких до ФП-II), є теорія Ландау, яка характеризує лише ФП зі зміною симетрії в межах одного (тільки кристалічного або тільки рідкого) стану речовини.

Згідно з *теорією Ландау* змінюваний з температурою *параметр порядку* η залежить від симетрії кристала. В одній із фаз (зазвичай у високо-температурній) система неупорядкована і $\eta = 0$, а в упорядкованій фазі (низькотемпературній) $\eta \neq 0$.

Відповідно до цієї теорії термодинамічний потенціал системи розкладається в ряд за параметром порядку η :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (9.2)$$

де $\Phi_0(T)$ – та частина вільної енергії, що не залежить від η , а коефіцієнти A, B, \dots можуть залежати від температури (тиск для спрощення передбачено незмінним).

За умови термодинамічної рівноваги існування фази має бути мінімум її вільної енергії, за якого $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Звідси як очевидність випливає, що коефіцієнт біля першого степеня η має дорівнювати нулю: $\partial\Phi/\partial\eta = A = 0$ (усі наступні члени ряду $\partial\Phi/\partial\eta$ дорівнюють нулю, оскільки у неупорядкованій фазі $\eta = 0$). Крім того, неупорядкована (високотемпературна) фаза здебільшого *центросиметрична*, внаслідок чого мінімум $\Phi(\eta)$ в околі $\eta = 0$ має бути симетричним, а розкладання $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$ характеризуватися парним рядом (багаточленом), тому всі коефіцієнти біля непарних степенів η у виразі (9.2) мають бути нульовими. Це дає змогу переписати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + \dots, \quad (9.3)$$

де α, β і γ – коефіцієнти ряду термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку $\Phi(\eta)$ замість B, D, \dots , а коефіцієнти $1/2, 1/4, \dots$ уведено виключно для спрощення виразів, отриманих від диференціювання термодинамічного потенціалу.

Аналізуючи ряд (9.3), можна зробити висновок про *критичну залежність коефіцієнта α від температури*, натомість у разі ФП-II температура залежність β і γ не є критичною, тому за певних умов нею нехтують. Покажемо, що коефіцієнт α має критичну залежність від температури.

Нехай температура фазового перетворення $T = \theta$, тоді з умови мінімуму термодинамічного потенціалу ($\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 = 0$) випливає, що *нижче* від температури θ , тобто в *упорядкованій фазі*, де $\eta \neq 0$, значення $\alpha < 0$. Натомість у *високотемпературній* (неупорядкованій) *фазі*, де середній параметр порядку $\eta = 0$, величина $\alpha > 0$. Отже, α залежить від температури, причому в самій точці переходу $\alpha = 0$.

Розклавши у ряд залежність $\alpha(T)$ за малим (в околі переходу) параметром $(T - \theta)$ і обмежившись першим членом цього ряду, отримаємо

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \quad (9.4)$$

де α_0 – незалежний від температури коефіцієнт.

Згідно з теорією Ландау характер ФП (ознаки ФП-II або ФП-I) залежить від знака коефіцієнта біля четвертого степеня параметра порядку: η^4 .

Якщо $\beta > 0$, то відбувається ФП-II. У такому разі враховувати коефіцієнт γ біля η^6 (і більш високих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки *сталість системи вже забезпечена* умовою додатності значення параметра β . Таким чином, для термодинамічного опису ФП-II ряду $\Phi(T, \eta)$ за степенями параметра порядку набуває вигляду багаточлена:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4, \quad (9.5)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$ і $\beta > 0$.

Якщо $\beta < 0$, то відбувається ФП-I. За цієї умови для сталості системи необхідно враховувати у формулі (9.3) член з η^6 , де $\gamma > 0$. Розкладання термодинамічного потенціалу в багаточлен у цьому разі має вигляд

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6, \quad (9.6)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, а коефіцієнт β може змінюватися з температурою, однак обов'язковою умовою є $\gamma > 0$, що забезпечує стабільність фаз. Вигляд функцій (9.5) і (9.6) за певних умов залежить від фізичного змісту параметра порядку.

9.2. Фізичний зміст параметра порядку

Як й інші феноменологічні параметри, параметр порядку η можна розглядати як макроскопічну величину, що флюктує і змінюється як у просторі (від точки до точки), так і в часі, а також як узагальнений варіант різних фізичних величин, що зазнають аномальних змін унаслідок ФП (намагніченості, поляризованості, деформації тощо).

На зміну ступеня впорядкування істотно впливає тепловий рух у речовині, тобто у разі зниження температури ступінь упорядкування підвищується, але процес встановлення впорядкування (*релаксація* – процес установа термодинамічної рівноваги в системі) сповільнюється. Навпаки, чим вища температура, тим швидше встановлюється певний ступінь упорядкування.

Упорядкування найповільніше встановлюється поблизу точки ФП, коли відбувається *критичне вповільнення* цього процесу, зокрема релаксації через зближення вільної енергії обох фаз.

Система, у якій відбувається ФП, може мати різні степені вільності: аномально проявляється критичний ступінь вільності, пов'язаний з параметром порядку, а інші (некритичні) степені вільності системи більш швидкі й устигають набути рівноваги за час, протягом якого ступінь критичного впорядкування майже не змінюється. Відображаючи анізотропію властивостей кристала, параметр порядку стає тензором відповідно до характеру впорядкування рангу. Наприклад, у феромагнетику параметр η – це вектор спонтанного намагнічення \mathbf{M} , у сегнетоелектрику – вектор поляризації \mathbf{P} , у сегнетоеластичу – компонента тензора другого рангу механічних деформацій x_{ij} . Параметр порядку може бути також скаляром.

Як приклад *скалярної* величини η розглянемо впорядкований сплав AB , який у найпростішому випадку складається з двох компонентів A і B , з однаковою кількістю атомів. Упорядкована фаза можливої хімічної сполуки має структуру $ABAB$, за якої кожному компоненту відповідає власна підгратка. Введемо ймовірності виявлення атомів типу A в підгратці A , що

дорівнює P_{AA} , і в підгратці B , що дорівнює P_{AB} , як *параметр порядку* слід обрати значення $\eta = P_{AA} - P_{AB}$.

У складніших випадках, пов'язаних із переходами у кристалах, величини η стають багатокомпонентними (визначив ці величини та їх зв'язок з уявленнями про кристалічні групи Ліфшиц). Розглянемо такі зміни структури, які відбуваються під час ФП-II, обмежуючись найпростішими моделями (за Б. А. Струковим), зокрема плоскою моделлю двохатомного кристала (рис. 9.3, *а*). Точкова група симетрії цієї структури містить такі елементи симетрії: $\bar{1}$ (центр симетрії), 4, 2, $\bar{2}$ (осі симетрії), m_1, m_2, m_3, m_4 (площини симетрії).

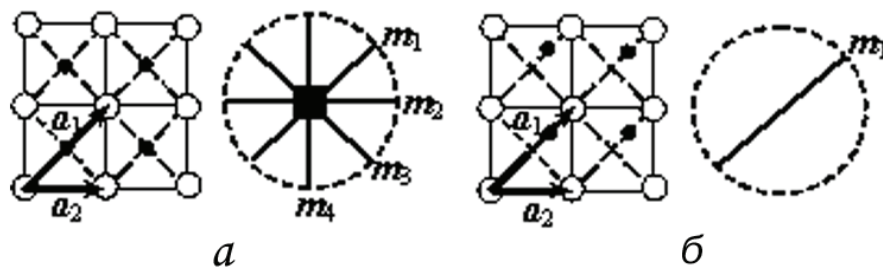


Рис. 9.3. Плоска модель двохатомного кристала й елементи її точкової симетрії (*а*);
зниження симетрії в результаті відносного зменшення підграток
і елементи точкової симетрії фази (*б*)

Припустімо, за деякої температури одна підгратка зміщується відносно другої в напрямку a_1 (рис. 9.3, *б*), після чого група симетрії цієї моделі, крім трансляцій, матиме тільки два елементи: $\bar{1}$ і m (діагональну площину симетрії). Вихідну фазу, показану на рис. 9.3, *а*, називають симетричною, а нову фазу зі зниженою симетрією (рис. 9.3, *б*) – несиметричною. У результаті зміщення координати вузлів ґратки у кристалографічній системі координат змінюються так:

– *координати атомів до зміщення:*

$n_1 a_1, n_2 a_2$ – для атомів O ,

$(n_1 + 1/2) a_1, n_2 a_2$ – для атомів \bullet (рис. 9.3);

– *координати атомів після зміщення:*

$n_1 a_1, n_2 a_2$ – для атомів O ,

$(n_1 + 1/2 + \eta) a_1, n_2 a_2$ – для атомів \bullet (рис. 9.3),

де η – частка величини a_1 , на яку змістилися атоми «внутрішньої» підгратки.

Цей характерний параметр ФП і називають *параметром порядку*, причому видно, що $\eta = 0$ для симетричної, а $\eta \neq 0$ – для несиметричної фази.

Параметр порядку може по-різному змінюватися з підвищенням температури, що проілюстровано на рис. 9.4: неперервна зміна параметра порядку з підвищенням температури в упорядкованій фазі – характерна ознака ФП-II (рис. 9.4, а); навпаки, різкий стрибок (рис. 9.4, в) – ФП-I.

Під час експериментів $\eta(T)$ дуже часто змінюється деяким проміжним способом, показаним на рис. 9.4, б, у цьому разі відбувається ФП-I, *наближений до ФП-II*, коли параметр порядку η виникає стрибкоподібно і потім плавно змінюється з підвищенням температури в упорядкованій фазі.

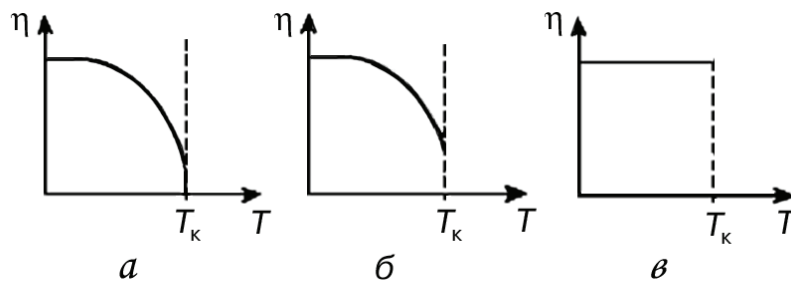


Рис. 9.4. Температурні залежності параметра порядку для ФП-II (а); ФП-I, близький до ФП-II (б) і ФП-I (в)

Фазовий перехід другого роду може супроводжуватися *кратною зміною* розмірів елементарної комірки, коли у низькосиметричній (упорядкованій) фазі збільшується об'єм елементарної комірки (у 2, 4, 8 разів) та змінюється трансляційна симетрія елементарної комірки.

За мікроскопічними змінами структури ФП поділяють на переходи типу зміщення і впорядкування–розупорядкування. Розглянута на рис. 9.3 модель ФП-II характеризується тим, що в точці ФП починається зміщення атомів, яке змінює симетрію кристала, тому такі переходи називають *ФП типу зміщення*.

Параметр порядку за ФП типу впорядкування–розупорядкування описують інакше, оскільки симетрія кристала може змінюватися в результаті перерозподілу ймовірності перебування атомів у певних рівноважних станах в елементарній комірці. Припустімо, таких станів два і вони заселені згідно з концентрацією кількості атомів N_1 і N_2 , що перебувають в енерге-

тичних позиціях 1 і 2 відповідно. За досить високих температур імовірність їх перебування в кожній позиції однакова: $N_1 = N_2$. Оскільки у середньому (за часом) внутрішній атом розміщується в центрі комірки, симетрія структури не змінюється.

Фазовий перехід в упорядковану фазу зі зниженням температури розраховують як різницю ймовірностей перебування частинки, тобто кількісною відмінністю частинок у різних станах. У точці ФП стає відмінним від нуля параметр

$$\eta = \frac{(N_1 - N_2)}{(N_1 + N_2)},$$

який у цьому разі більш доцільно, ніж за ФП типу зміщення, назвати параметром порядку. З огляду на це структурні ФП, за яких симетрія змінюється в результаті перерозподілу частинок за попередніми рівноймовірними станами, називають переходами типу впорядкування–розупорядкування.

З погляду симетрії відмінностей між ФП типу зміщення і типу впорядкування–розупорядкування визначити не можна, оскільки, розглядаючи структуру, завжди враховують середні положення атомів. З огляду на це не важливо, як відбувається усереднення: за дискретною чи за неперервною сукупністю положень. Щодо інших властивостей, особливо динамічних, системи з ФП цих двох типів можуть суттєво різнитися, однак бувають і «проміжні» системи.

9.3. Фазові переходи з аномалією діелектричних властивостей

У разі сегнетоелектричного ФП неполярний кристал стає *спонтанно поляризованим* (поляризованим без прикладання зовнішнього електричного поля), оскільки неполярна фаза більш високотемпературна, ніж полярна. Сегнетоелектричні переходи можуть бути подібними до моделі ФП як першого, так і другого роду, причому майже в кожному сегнетоелектричному кристалі ФП має свої особливості. Кількість відомих сегнетоелектриків і споріднених з ними кристалів (антисегнетоелектриків, віртуаль-

них сегнетоелектриків, невластних сегнетоелектриків) перевищує 600, а з їх твердими розчинами – 5000. З огляду на це розглянемо лише найбільш загальні явища, зумовлені ФП у сегнетоелектриках.

Відповідно до макроскопічної (феноменологічної) класифікації сегнетоелектричні ФП поділяють на два великі класи: типу зміщення і типу впорядкування–розупорядкування. З *мікроскопічного* погляду в ФП першого типу зміщення вище від точки переходу (точки Кюрі $T_K \approx \theta$) кристалу властива нестійкість відносно одного з коливань ґратки, яку називають *м'якою модою*. Зі зниженням температури і наближенням до T_K частота моди коливань знижується й у граничному випадку прямує до нуля. У результаті цього в точці ФП відбувається спонтанне зміщення підґраток кристала, яке відновлює його динамічну стійкість, а в сегнетоелектриках – зумовлює появу спонтанної поляризованості $P_{\text{сп}}$ (в антисегнетоелектриках вона скомпенсована в підґратках, сумарна поляризація $P_c = 0$).

Особливість сегнетоелектричних переходів типу *впорядкування–розупорядкування* полягає в тому, що структурні елементи кристала (молекули, радикали, іони) можуть перебувати у двох або більше рівноважних станах, які характеризують дипольними моментами. У неполярній (високотемпературній) фазі енергія розупорядкованого теплового руху перевищує енергію диполь-дипольної взаємодії, внаслідок чого орієнтація диполів у кожний момент хаотична та їх сумарна поляризація $P_c = 0$. Зі зниженням температури внаслідок диполь-дипольних взаємодій в околі ФП відбувається довільне впорядкування полярних структурних елементів, що зумовлює виникнення у сегнетоелектрику спонтанної поляризації ($P_{\text{сп}} > 0$).

В антисегнетоелектриках такі диполі орієнтуються антипаралельно і, незважаючи на довільне впорядкування структури, сумарної спонтанної поляризації не відбувається ($P_c = 0$).

Застосовуючи теорію Ландау, можна із загальних міркувань отримати закон Кюрі–Вейса, що характеризує температурну зміну діелектричної проникності ϵ , теоретично описати температурну залежність P_c , пояснити петлю діелектричного гістерезису й інші нелінійні властивості сегнетоелектриків.

У рядах термодинамічного потенціалу (9.5) і (9.6) у разі сегнетоелектричного ФП вважають параметром порядку поляризованість P , оскільки насправді вище від точки Кюрі T_K параметр порядку $\eta = 0$ і поляризованість $P = 0$, а нижче від T_K за $\eta > 0$ виникає спонтанна поляризованість $P_c > 0$ (рис. 9.4).

Для ФП-II напруженість електричного поля $\partial\Phi/\partial P$, як впливає з виразу (9.5), запишемо так:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (9.7)$$

Обернену діелектричну сприйнятливість $\partial P/\partial E$ можна знайти за виразом

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2. \quad (9.8)$$

Вважають, що $\chi \approx \varepsilon$, оскільки $\varepsilon = 1 + \chi$, а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика: $\varepsilon \gg 1$.

Спочатку розглянемо **неполярну фазу**, тобто такий температурний інтервал, за якого перший коефіцієнт у ряді Ландау $\alpha > 0$ і температура перевищує критичну ($T > T_K$) (рис. 9.5), а умови сталості фази такі:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

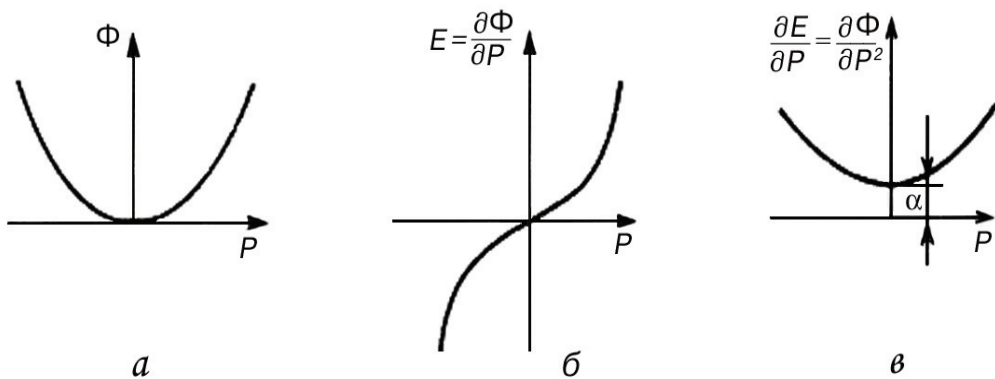


Рис. 9.5. Залежність термодинамічного потенціалу (а) і його похідних (б, в) від параметра порядку вище від T_K

Першу умову зводять до кубічного рівняння $\alpha P + \beta P^3 = 0$, яке має лише один дійсний корінь $P_1 = 0$, оскільки поляризованість – це параметр по-

ряду. Корені $P_{2,3} = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$ мають бути уявними (оскільки для ФП-II $\beta > 0$, то вище від T_K $\alpha > 0$). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 9.6, б). Характерний для неполярної фази закон Кюрі–Вейса випливає з формул (9.5) і (9.8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0(T - \theta), \quad \varepsilon = \frac{C}{(T - \theta)}.$$

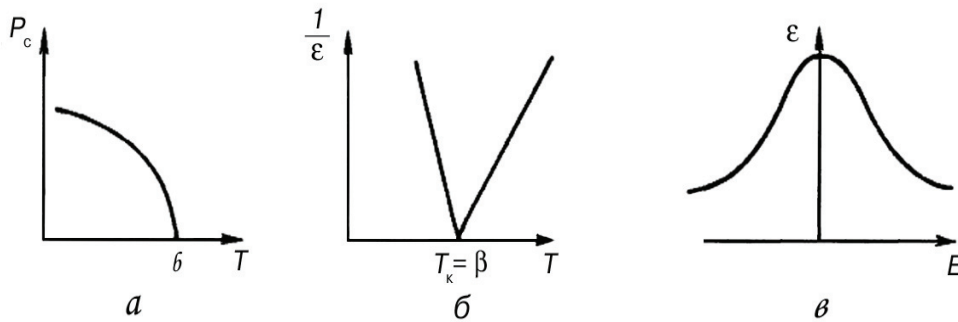


Рис. 9.6. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а);
оберненої діелектричної проникності (б);
діелектрична нелінійність у неполярній фазі (в)

Фазовий перехід відбувається за температури Кюрі–Вейса θ , коли параметр α змінює знак. У **неполярній фазі**, тобто вище від точки Кюрі, значення ε залежить не лише від температури, але й від напруженості поля. З виразів (9.7) і (9.8) випливає, що вище від T_K у сегнетоелектриках має виникати значна діелектрична нелінійність. Залежність $P(E)$ характеризується ділянкою насичення, тобто діелектрична проникність у сильних полях *знижується*, оскільки $\varepsilon \sim \partial P / \partial E$ (рис. 9.6, в). Загальна формула, що враховує як нелінійність, так і температурну залежність ε , має вигляд

$$\varepsilon(T, E) = \frac{C}{(T - \theta)} \left[1 + 3\beta\varepsilon_0^3 E^2 \frac{C^3}{(T - \theta)^3} \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (9.9)$$

Нелінійність ε у неполярній фазі тим вища, чим більше температура наближена до точки ФП.

У *полярній фазі*, тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, тому всі корені кубічного рівняння $\partial\Phi/\partial P = 0$ дійсні. Проте оскільки $\alpha < 0$ (див. формулу (9.3)), то корінь $P_1 = 0$ відповідає максимуму $\Phi(P)$. Полярна фаза стійка, тобто значення $\Phi(P)$ мінімальне, якщо $P_{2,3} = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$; підставляючи $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 9.6, а):

$$P_c^2 = \frac{\alpha_0(\theta - T)}{\beta}. \quad (9.10)$$

Натомість температурну залежність діелектричної проникності можна визначити, підставивши залежність (9.10) у вираз (9.8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2 \frac{(\theta - T)}{C}; \quad \varepsilon = \frac{C}{2(\theta - T)}. \quad (9.11)$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від T_K значення ε у два рази менше, ніж за $T > T_K$ (рис. 9.6, б), що також підтверджується під час експериментів.

Розглянемо нелінійні властивості сегнетоелектриків у полярній фазі. Характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних, які відповідають цій фазі, показано на рис. 9.7, де на залежності $\Phi(P)$ позначено точки екстремумів, у яких функція $E(P)$ перетинає вісь P . Залежність $P(E)$ має нестійку ділянку, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ($\varepsilon \sim \partial P/\partial E$) є від'ємною, у результаті чого виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням ε , у разі зміни напруженості поля проходить через два максимуми.

Термодинамічна теорія дозволяє досить детально пояснити також *властивості сегнетоелектриків із ФП-I*, близьким до ФП-II. Початковий вираз для термодинамічного потенціалу має вигляд

$$\Phi(P) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6, \quad (9.12)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta < 0$; $\gamma > 0$.

Для ґрунтового дослідження цієї залежності необхідно знайти особливі точки як для функції $\Phi(P)$, так і для її похідних.

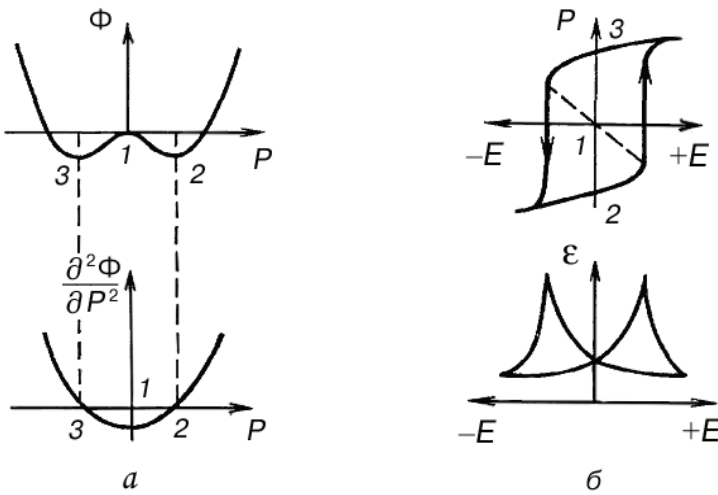


Рис. 9.7. Термодинамічний потенціал (а); його похідні (б) для сегнетоелектриків із ФП-II; точки 1, 2, 3 – корені рівняння

Подаючи функціональну залежність $E(P)$ як $P(E)$ для полярної фази отримаємо ситуацію, аналогічну рис. 9.7 з областю нестійкості та петлею діелектричного гістерезису. Відповідно до цього змінюється і діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Отже, основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – петля гістерезису і нелінійність $\epsilon(E)$ – не залежать від того, якого роду перехід

відбувається у кристалі у точці Кюрі.

Перехід першого роду відбувається не за температури $T = \theta$, коли $\alpha = 0$, а за умови виконання співвідношення $\alpha_k = 3\beta^2/16\gamma$, де $\gamma > 0$, тобто $T_K > \theta$. Спонтанна поляризованість за умови $T = T_K$ виникає стрибком (на відміну від ФП-II), значення якого розрахуємо так: $\Delta P_c = 3\beta/4\gamma$.

За температури T_K стрибкоподібно змінюється й величина ϵ , яка в точці ФП-I має цілком визначене (не нескінченне, як у разі ФП-II) максимальне значення, що дорівнює $16\gamma/3\beta^2$. Стрибок діелектричної проникності (рис. 9.8) у разі переходу в полярну фазу можна розрахувати теоретично: $\Delta\epsilon = 4\gamma/3\beta^2$.

Найбільш вивчено сегнетоелектрик, у якому перехід має характер ФП-I, – це титанат барію, в якому реалізуються всі особливості сегнетоелектричного переходу першого роду: температурний максимум ϵ у чистому BaTiO_3 виникає, якщо $T_K = 400$ К, а температура Кюрі–Вейса на 12 К нижча ($\theta = 388$ К); стала Кюрі–Вейса $C = 1,2 \cdot 10^5$ К, а значення $\epsilon_{\max} = 10^5$. Максимуму діелектричної проникності й переходу в неполярну фазу можна

досягти не лише нагріванням титанату барію, але й підвищенням тиску (що також узгоджується з термодинамічною теорією), який для спрощення аналізу вважали постійним для всіх стадій аналізу.

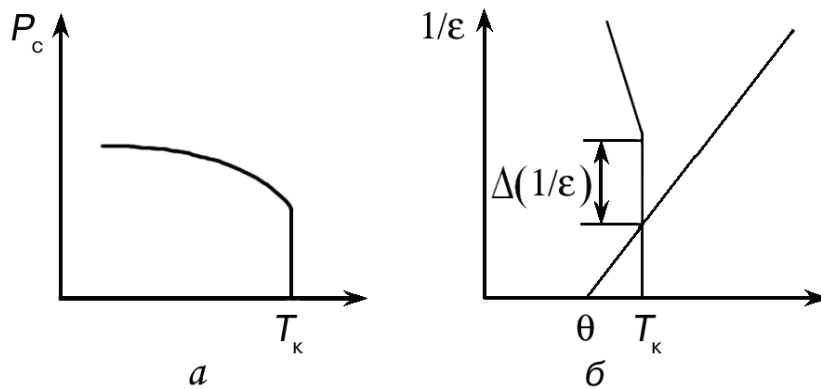


Рис. 9.8. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а); оберненої діелектричної проникності (б) у сегнетоелектриках із ФП-I

Термодинамічний потенціал (формула (9.12)), що описує поведінку основних характеристик титанату барію, дозволяє описати і його подальші ФП з однієї сегнетоелектричної фази у другу.

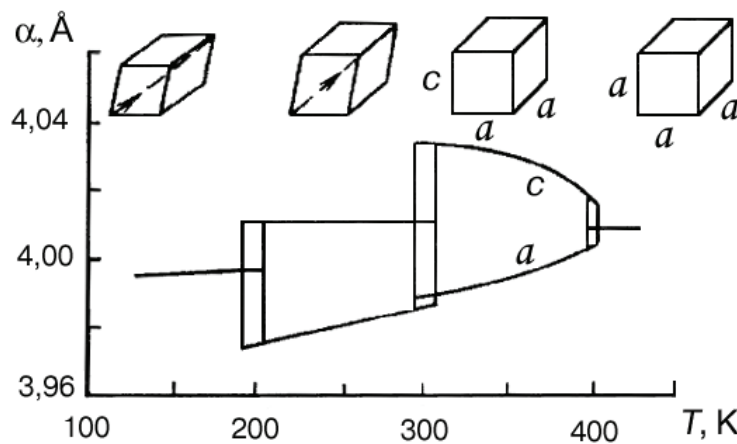


Рис. 9.9. Температурна зміна параметрів кристалічної ґратки і симетрії кристала BaTiO_3 в послідовності його ФП

На рис. 9.9 показано, як змінюється форма елементарної комірки BaTiO_3 за температури близько 400 К, тобто під час переходу з високо-температурної неполярної кубічної фази (з параметрами ґратки $a = a = a$) у тетрагональну полярну фазу (з параметрами ґратки $a = a \neq c$).

Далі за температури близько 300 К відбувається перехід із сегнетоелектричної тетрагональної в сегнетоелектричну орторомбічну фазу і, нарешті, за охолодження до температури 200 К – у найбільш низькотемпературну сегнетоелектричну ромбоєдричну фазу. З експериментальних даних бачимо, що зі зміною параметрів кристалічної ґратки BaTiO_3 в околі цих переходів завжди виникає температурний гістерезис, тобто всі ці переходи за характером подібні до ФП-I.

Спонтанна поляризованість у BaTiO_3 у разі ФП виникає стрибкоподібно, як передбачено теорією ФП-I, так само знижується в точці Кюрі й діелектрична проникність. Отже, термодинамічна теорія повністю пояснює найважливіші зміни діелектричних властивостей сегнетоелектриків у результаті ФП як першого, так і другого роду.

Вибір параметра порядку за феноменологічною теорією Ландау ґрунтується на виокремленні найважливішої властивості кристала, зокрема для сегнетоелектриків розгляд поляризованості як параметра порядку дозволяє пояснити не лише температурну залежність P_c , але й максимум діелектричної проникності в околі ФП. Проте відомо про виникнення під час ФП спонтанної поляризації без помітного максимуму в залежності $\varepsilon(T)$, наприклад, у молібдаті гадолінію $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Сегнетоелектрики, в яких аномалія в температурному ході $\varepsilon(T)$ виражена нечітко і поляризованість не є параметром ФП, називають невластивими. У $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ причиною структурного впорядкування в точці Кюрі є механічні деформації, а спонтанна поляризованість виникає під час ФП як одна із властивостей упорядкованої фази.

Фазові переходи з температурним максимумом ε не обов'язково зумовлюють появу саме полярної фази. Приклади залежностей $\varepsilon(T)$ декількох кристалів, які називають антисегнетоелектриками, подано у розд. 8. Стрибок діелектричної проникності в точці переходу може бути великим (у цирконаті свинцю PbZrO_3) або не виникати зовсім (наприклад, у магновольфраматі свинцю $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$), відповідно ФП із неполярної фази до антиполярної буде наближенням до ФП-I або до ФП-II. Серед антисегнетоелектриків відомі не тільки оксиди зі структурою перовскиту, але і

кристали, до складу яких входить водень (наприклад, дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

9.4. Морфотропні фазові переходи

Під час пошуку найбільш ефективних сегнетоп'єзоелектричних матеріалів знайдено (і широко використовуються) морфотропні переходи на межі антисегнетоелектричної та сегнетоелектричної фаз. Навіть перші такі композиції – на основі цирконату-титанату свинцю $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, який позначають через PZT (російською – ЦТС), – мали значно більший, ніж у звичайної п'єзокераміки, модуль d_{33} (до 300 пКл/Н) та підвищений коефіцієнт електро-механічного зв'язку ($k_{\text{ем}} \approx 0,7$). Натепер п'єзокерамічні елементи, виготовлені з $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, характеризуються п'єзомодулем $d_{33} = 600$ пКл/Н та коефіцієнтом електро-механічного зв'язку $k_{33} = 0,75$. Таких параметрів було досягнуто за рахунок використання нової технології – композицій п'єзокераміки, виготовлених поблизу *морфотропної межі*.

Відкриття морфотропного фазового переходу на межі ромбоєдричної та тетрагональної сегнетоелектричних фаз у твердих розчинах цирконату-титанату свинцю PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) було якісним кроком у розвитку п'єзокерамічних матеріалів. Поняття морфотропного фазового переходу зазвичай використовують для позначення структурного переходу в твердому розчині *за зміною його складу*. В деякій області концентрацій поблизу морфотропного фазового переходу співіснують обидві структури. Ширина цієї межі залежить від технологічних факторів і, наприклад у кераміці, молярна частка PZT може змінюватися від 0,5 до 15 %.

Установлено, що поблизу морфотропного фазового переходу *концентраційна залежність* діелектричної проникності й п'єзоелектричних параметрів має яскраво виражений максимум.

Максимуми електро-механічної активності й діелектричної проникності в околі морфотропної фазової межі зумовлені більш високим ступенем доменних переорієнтацій у процесі поляризації кераміки. Можливо, причина виникнення підвищених п'єзоелектричних властивостей п'єзокера-

міки полягає у зниженні спонтанної деформації елементарної комірки біля цієї межі. Встановлено також, що ромбоєдрична і тетрагональна фази на (x,T) -діаграмі $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ розділені вузькою ділянкою проміжних моноклінних фаз (рис. 9.10).

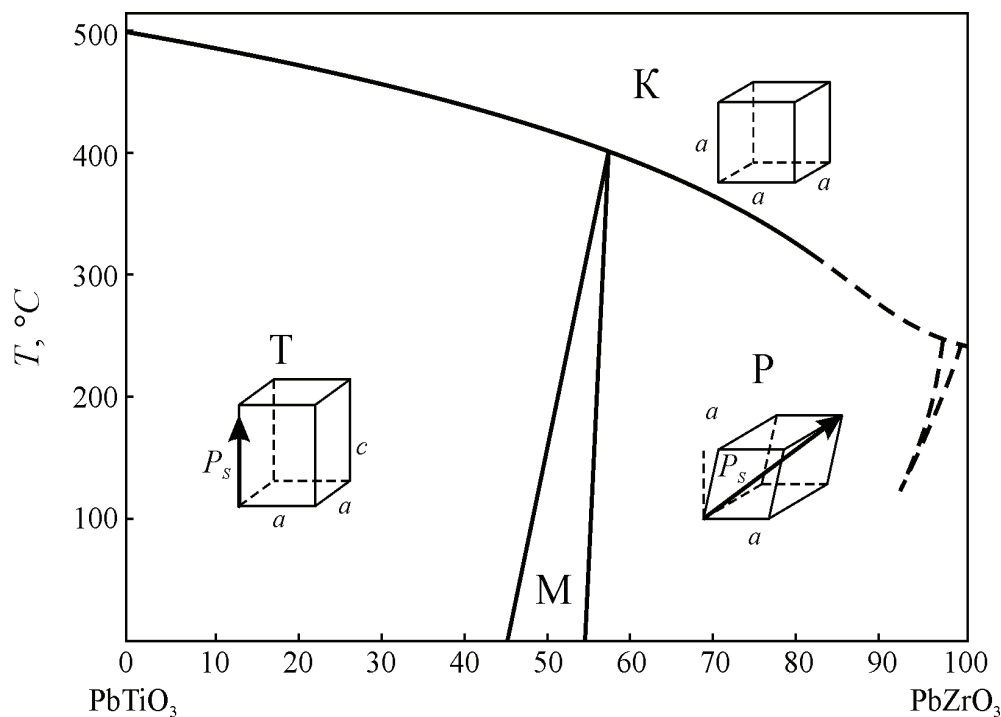


Рис. 9.10. Фазова діаграма систем твердих розчинів $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$:
К – кубічна фаза; Т – тетрагональна; Р – ромбоєдрична; М – моноклінна

Високі значення електромеханічного ефекту п'єзокераміки з морфотропною межею зумовлені тим, що наявність однієї або кількох проміжних моноклінних фаз між ромбоєдричною і тетрагональними фазами полегшує повертання вектора поляризованості в електричному полі у процесі поляризації кераміки. Як бачимо на рис. 9.11, максимальних значень п'єзомодулі досягають саме в околі морфотропної межі.

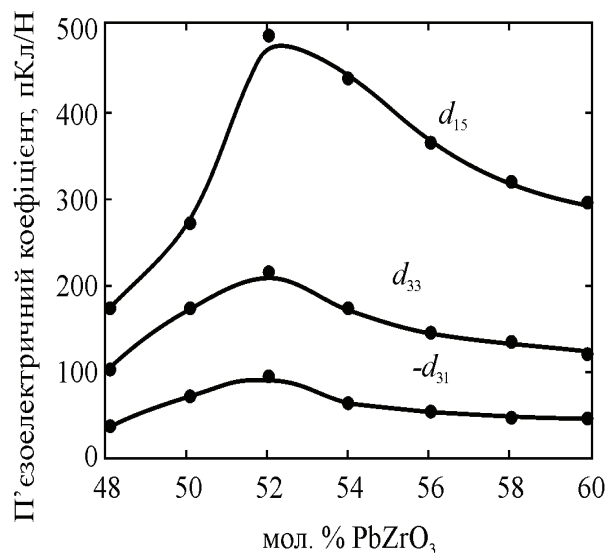


Рис. 9.11. П'єзомодулі PZT поблизу морфотропної межі

Сучасні тенденції розвитку п'єзоелектричного матеріалознавства теж полягають у пошуку інших систем твердих розчинів, у яких є морфотропна межа, зокрема високі значення коефіцієнта електроомеханічного зв'язку та п'єзоелектричних модулів було виявлено у бінарних твердих розчинах $\text{PbB}^{3+}\text{0.5Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ($\text{B}^{3+} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Lu}$). На початку ХХІ ст. на основі твердих розчинів $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ($\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) було розроблено високотемпературні сегнетоп'єзокерамічні матеріали з підвищеними п'єзоевластивостями, що мають сегнетоелектричну точку Кюрі 450...500 °С.

9.5. Розмиті фазові переходи

Релаксорні матеріали вигідно відрізняються від звичайних сегнетоелектричних п'єзоматеріалів тим, що не мають гістерезису в залежності «деформація–електричне поле». Релаксорним називають сегнетоелектрики з неупорядкованою структурою, що характеризуються розмитим температурним максимумом $\varepsilon(T)$ в околі фазового переходу. Сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом (завдяки флуктуаціям у складі) були відомі й раніше як тверді розчини з неоднорідним розподілом структурних іонів і не мали істотних властивостей (наприклад $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ або $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$).

Однак у деяких сегнетоелектричних композиціях виникає винятковий варіант розмитого фазового переходу, названий **релаксорним**, що зумовлено не довільним розподілом структурних компонентів, а фундаментальними властивостями структури. Відмітною ознакою релаксорів є надзвичайне «пом'якшення» діелектричних, оптичних і пружних властивостей у широкому діапазоні температур (інші сегнетоелектрики мають такі особливості лише у вузькому температурному інтервалі в околі точки Кюрі).

Релаксорні сегнетоелектрики (релаксори) мають надвисоку діелектричну проникність ($\varepsilon = 10^4 \dots 10^5$), унікальні технічні характеристики, перспективні для застосування у багатьох електронних пристроях, передусім як конденсаторні матеріали, оскільки високе значення ε зберігається у широкому температурному діапазоні. Релаксорам властиві також визначні електроомеханічні, електрооптичні та акустооптичні параметри.

Відомо, що й піроелектричний, і п'єзоелектричний ефекти діелектриків *пропорційні значенню ϵ* , у релаксорах вони виникають під дією прикладеного ззовні поля, тобто не є власними, а індуковані зовнішнім електричним полем. Індукований ефект може перевищувати електромеханічні ефекти у звичайних п'єзоелектриках, тому релаксорні електромеханічні приводи використовують у мікропозиціонерах, мініатюрних ультразвукових моторах, для адаптивних механічних заслінок у мікротехнологіях тощо.

Перевагою релаксорних сегнетоелектричних матеріалів є те, що вони ***безгістerezисні***, а саме такі електромеханічні приводи необхідні у мікромеханіці (мікродрайвери), зокрема в діапазоні НВЧ – для мікромеханічного керування параметрами фільтрів і фазообертачів.

Важливим параметром більшості згаданих електронних пристроїв є їх *швидкодія*. Оскільки основні параметри піро-, п'єзо- та оптичних релаксорних перетворювачів залежать від значення ϵ , то швидкість реагування релаксорного пристрою визначається частотною дисперсією діелектричної проникності, тобто характеристикою $\epsilon(\nu)$. Оцінювання обмежень у швидкості роботи релаксорних електронних пристроїв під час вивчення частотної дисперсії ϵ релаксорів показало їх здатність реагувати в об'ємних пристроях до частоти близько 1 МГц, а у плівках – до десятків мегагерців. Завдяки релаксорній поведінці неупорядкованих сегнетоелектриків, домінуючий внесок у діелектричну проникність релаксорів залежить від електромеханічного зв'язку полярних кластерів у таких матеріалах.

Класичний піроефект можливий тільки у 10 класах (піроелектричних) полярних кристалів, що мають полярну вісь. Натомість у релаксорах (центросиметричних діелектриках) спонтанної поляризації немає. Однак за умови прикладеного ззовні електричного поля (поля зміщення, E_b) релаксор набуває індукованої поляризації P_i , яка може бути дуже високою у разі великого значення ϵ : $P_i \approx \epsilon_0 \epsilon E_b$. Ця поляризація *створює у діелектрику полярну вісь*, і таким чином під впливом поля E_b нейтральний діелектрик набуває властивостей полярного, тобто здатності створювати як піро-, так і п'єзоефект, індуковані електричним полем.

На рис. 9.12 порівняємо індуковану поляризацію відомого параелектрика $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$, який має досить високу проникність $\varepsilon \sim 4000$ (зазвичай його позначають через BST), і поляризацію одного з найбільш вивчених релаксорів $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, (PMN). Як бачимо на рис. 9.12, індукована поляризація у PMN у декілька разів перевищує таку саму поляризацію у BST.

Варто зауважити, що у релаксорах значення індукованої поляризації P_i суттєво змінюється з температурою, як показано на рис. 9.13, що і забезпечує штучний *електроіндукований пірокоефіцієнт*: $\gamma_b = \partial P_b / \partial T$.

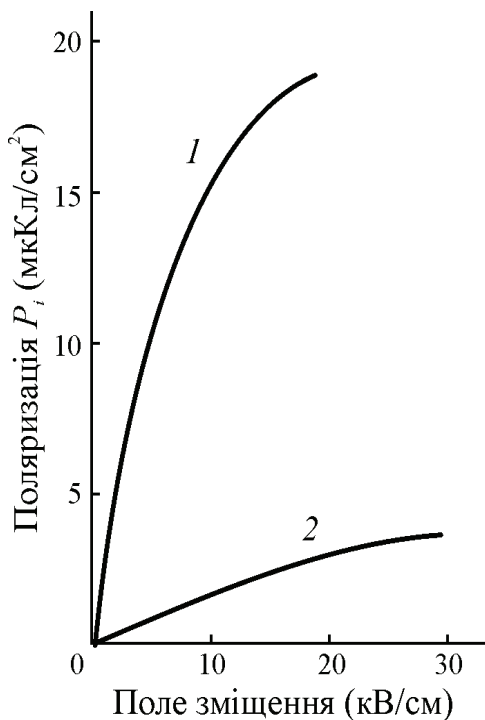


Рис. 9.12. Електрично індукована поляризація P_i :
1 – у релаксорі PMN;
2 – у параелектрику BST

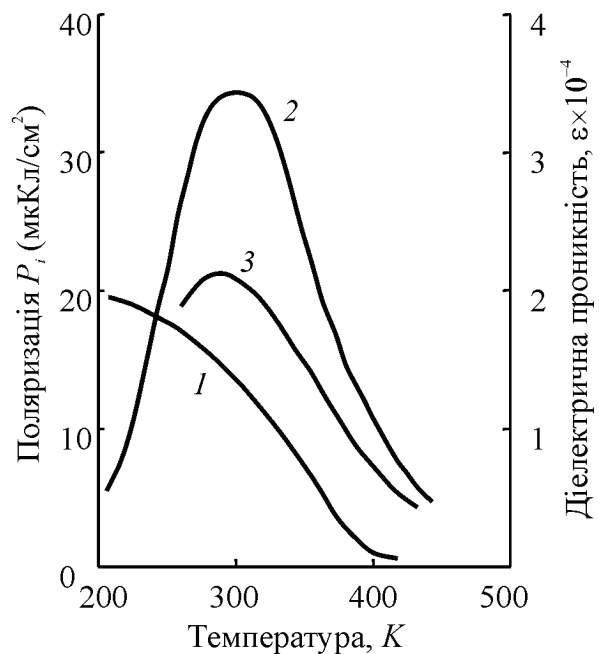


Рис. 9.13. Температурна залежність ε та P_i релаксора PMN, отримана під час піроелектричних досліджень:
1 – P_i у полі зміщення $E_b = 10$ кВ/см;
2 – діелектрична проникність ε у разі $E_b = 0$;
3 – діелектрична проникність ε_b у разі $E_b = 10$ кВ/см

За електромеханічними властивостями релаксори мають «гігантську» електрострикцію, тобто квадратичну залежність деформації релаксора x від прикладеного до нього електричного поля E : $x = RE^2$, де R – коефіцієнт електрострикції, що суттєво залежить від діелектричної про-

никності: $R \sim \varepsilon^2$. Зазвичай у кристалічних діелектриках, у яких $\varepsilon = 4 \dots 10$, електрострикція дуже мала, а у релаксорів значення ε у тисячі разів більше, тому електрострикція в них більша у мільйони разів, що й виправдовує термін «гігантська».

Електрострикція зовні нагадує п'єзоелектричний ефект, але «класичний» п'єзоэффект можливий тільки у 20 класах полярних або полярно-нейтральних кристалів (п'єзоелектричних класах). Якщо немає зовнішнього електричного поля зміщення, то у релаксорах не виникає п'єзоелектричного ефекту – лінійної залежності електричної поляризації P_i діелектрика від зовнішніх механічних напружень X .

Рівняння *прямого* п'єзоэффекту має вигляд $P = dX$, де d – п'єзомодуль, але електрострикція нагадує **обернений п'єзоэффект**. У разі електромеханічного ефекту деформація п'єзоелектрика x прямо пропорційна зовнішньому електричному полю: $x = dE$. Хоча такий обернений п'єзоэффект подібний до електрострикції, але він лінійний по полю, тоді як електрострикція – ефект *квадратичний*. За цих умов п'єзоэффект можливий тільки у нецентросиметричних діелектриках, тоді як електрострикція – у всіх діелектриках.

Проте обидва ефекти споріднені, тому електроіндукований п'єзоэффект можна описати на основі електрострикції, яка не залежить від знака поля, тобто деформація x відносно поля E характеризується параболою як у разі параелектрика (крива 1, поле зміщення $E_{b,p}$), так і у разі релаксора (крива 2, поле зміщення $E_{b,r}$ на рис. 9.14).

Зазвичай використовують порівняно великі поля зміщення E_b (значно більші за змінне електричне поле E'), у результаті чого псевдолінійний індукований п'єзоелектричний ефект можна трактувати як лінеаризовану електрострикцію, як показано у

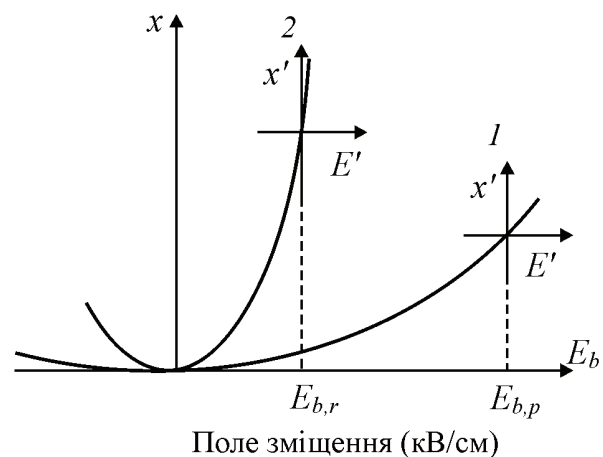


Рис. 9.14. Електрострикція в діелектриках із високою проникністю у разі поля зміщення виглядає як п'єзоелектричний ефект ($x' \sim E'$); $E_{b,r} < E_{b,p}$

додатковій системі координат $x' - E'$ на рис. 9.15. Отже, штучний п'єзо-ефект у релаксорах виникає під дією зовнішнього поля E_b , причому ефективний п'єзомодуль d можна обчислити за формулою

$$d = 2Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2 E_b,$$

де Q – параметр матеріалу, що характеризує електрострикцію; ε_0 – діелектрична константа.

У параелектриках поперечна компонента електроіндукованого п'єзомодуля d_{31} на два порядки менша, ніж електроіндукований п'єзомодуль d_{33} у релаксорі, тобто ефективний п'єзомодуль, по-перше, справді пропор-

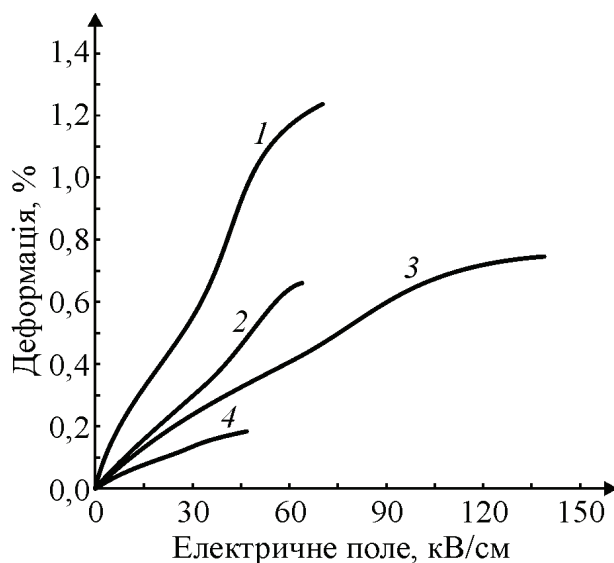


Рис. 9.15. Електрострикція у релаксорах:
1 – кристал PZN – 4,5 % PT; 2 – кристал PZN;
3 – кристал PMN – 24 % PT;
4 – сегнетоп'єзокераміка PZT-8

ційний квадрату діелектричної проникності діелектрика; по-друге, може значно перевищувати значення п'єзомодуля найкращих зразків сучасної п'єзокераміки на основі звичайних сегнетоелектричних матеріалів типу PZT (ЦТС), (рис. 9.15). Рекордного значення набуває в електричному полі релаксорний кристал складу $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 4,5 \% \text{PbTiO}_3$ (PZN – 4,5 % PT), деформація у якому в 10 разів перевищує деформацію сегнетоп'єзокераміки PZT-8 і, на відміну від останньої, фактично не дає гістерезису. Проте у разі викорис-

тання індукованого п'єзоефекту в релаксорах потрібно прикладати до них зовнішнє поле (зміщення).

Варто зауважити, що електроіндукований п'єзоелектричний ефект виникає відразу після прикладення поля зміщення і зникає відразу після його вимикання, тобто це **керований п'єзоефект**, описаний у підрозд. 6.7, швидкість якого залежить від інерційності поляризації релаксорів відповідного діелектричного спектра цих матеріалів.

Технічну привабливість релаксорів забезпечує саме механізм переорієнтації полярних кластерів, за допомогою якого досягають значення $\epsilon \approx 40\,000$, тому що із цим механізмом поляризації пов'язані рекордно великий піроефект, електрично керований п'єзоефект і гігантська електрострикція. Мікрохвильова спектроскопія дозволяє визначити частотні обмеження технічного застосування релаксорів у електронних пристроях.

Від актюаторів, виготовлених із релаксорних матеріалів, що мають швидко забезпечувати кероване електричним полем механічне зміщення, не можна очікувати дуже високої швидкодії, оскільки вона обмежена геометричними розмірами актюатора (тобто його механічною інерцією), зокрема мікроактюаторів, швидкодія яких обмежується дисперсією ϵ , що проявляється навіть на частотах порядку сотень кілогерців.

Першими електрострикційними матеріалами, які набули достатньо широкого застосування, були тверді розчини $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) з молярною часткою титанату свинцю близько 7 %. Кераміка такого складу має розмитий максимум діелектричної проникності, внаслідок чого у великому інтервалі температур поблизу кімнатної температури зберігаються високі значення електрострикційних коефіцієнтів.

Пізніше було виявлено можливість досягати ще більш високих значень електроіндукованого п'єзомодуля, наприклад для релаксорної кераміки $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN–PSN). Останнім часом у зв'язку з пошуком безсвинцевих функціональних матеріалів відомі також високі значення електрострикційних параметрів у багат шарових структур, створених із кераміки на основі $\text{BaTiO}_3\text{--BaSnO}_3$, яка традиційно використовується для виробництва конденсаторів і має поблизу кімнатної температури розмитий максимум діелектричної проникності, максимальні значення якої становлять більш як 30000.

Одним з останніх найважливіших досягнень є відкриття гігантської п'єзочутливості у **монокристалів** твердих розчинів сегнетоелектриків-релаксорів $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) і $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PZN–PT, рис. 9.15). У цих кристалах отримані значення п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{33} більші за 1500...2000 пКл/Н, що в кілька разів вище, ніж у

найкращої сучасної п'єзокераміки. Значення коефіцієнта електромеханічного зв'язку деяких зрізів таких кристалів сягає $k = 0,96$, а деформація в електричному полі перевищує 1 % (тоді як у звичайній сегнетоп'єзокераміці вона сягає тільки 0,2 %).

Настільки великі значення п'єзоефіцієнтів поряд з високими значеннями коефіцієнтів електромеханічного зв'язку відкривають широкі перспективи використання монокристалів у системах високоточного позиціонування, гідроакустики та ультразвукової медичної діагностики.

Як і в найбільш ефективних сучасних п'єзокерамічних системах, високі п'єзоелектричні властивості у системах PMN–PT і PZN–PT проявляються саме на морфотропній межі, що розділяє ромбоєдричну й тетрагональну фази на фазовій (x, T)-діаграмі (подібно до рис. 9.10). Значно вищі п'єзовластивості кристалів, порівняно з керамікою, зумовлені тим, що у кристалах електричне поле E можна прикладати у певних кристалографічних напрямках (наприклад, уздовж осі [001]). Незважаючи на те, що полярна вісь у релаксорних кристалів, що належать до морфотропної межі, лежить уздовж напрямку [111], екстремум п'єзовластивостей спостерігається для поляризації саме вздовж напрямку [001]. Можливо, прикладання поля вздовж напрямку [001] у ромбоєдричних кристалах індукує обертання вектора поляризації в (110) площині з ромбоєдричної (R) у тетрагональну (T) фазу через проміжну третю фазу, наприклад моноклінну (M).

9.6. Фазові переходи з аномалією електропровідності

Провідність діелектриків – складна функція багатьох параметрів ($\sigma(\omega, T, E, p)$), яка змінюється плавно, залежно від частоти, температури, електричного поля і тиску, та є оборотною. Тільки електричний пробій призводить до різкого і необоротного стрибка $\sigma(E)$. Однак виникають й інші, важливі для електронної техніки й фізики твердого тіла ситуації (рис. 9.16), коли зі зміною зовнішніх умов та конфігурації або розмірів досліджуваних об'єктів (тонкі плівки, надтонкі стрижні) відбувається стрибкоподібна і досить відчутна зміна провідності.

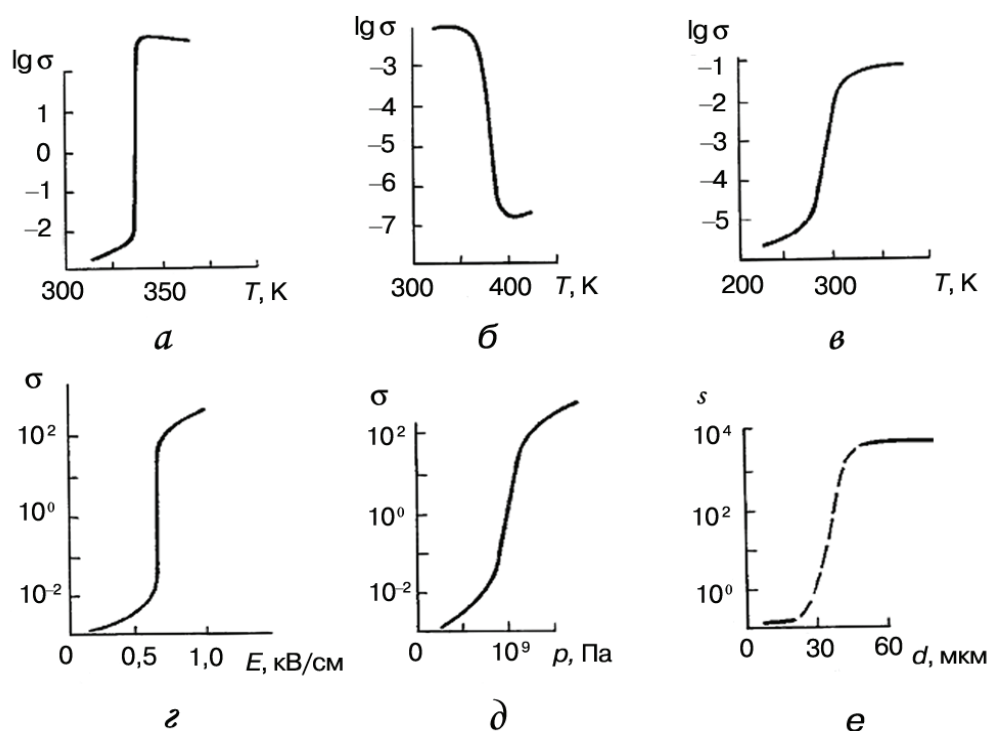


Рис. 9.16. Зміна провідності σ (См/м) залежно від температури
електричного поля, тиску і товщини плівки:

a, г, д – двооксид ванадію; *б* – легований титанат барію;
в – йодисте срібло; *е* – плівка напівметалу вісмуту

Одна й та сама за хімічним складом речовина може стійко перебувати у двох різних станах: бути провідником електричного струму або ізолятором. У стані високої провідності електричний заряд переноситься як електронами (рис. 9.16, *a, б*), так й іонами (рис. 9.16, *в*). Із підвищенням температури провідність зазвичай зростає (рис. 9.16, *a, в*), але може й спадати (рис. 9.16, *б*). Стрибок провідності спричиняють також зміни напруженості електричного поля (рис. 9.16, *г*), тиску (рис. 9.16, *д*) та геометричних розмірів досліджуваного об'єкта (рис. 9.16, *е*).

Різкі стрибки провідності, зокрема зміну температурної залежності σ , неможливо пояснити звичайними уявленнями про механізм перенесення заряду в діелектриках і напівпровідниках (неметалевих речовинах), оскільки їх електропровідність має активаційну природу: носії заряду генеруються в них термічним, радіаційним, оптичним й іншими способами. З огляду на це можна було б очікувати, що провідність σ у міру збільшення збуджу-

вального чинника має підвищуватися поступово, а не стрибкоподібно, що підтверджується під час експерименту і спричиняється, очевидно, ФП.

Якщо стрибок провідності має електронну природу, то, ймовірно, його зумовлює фундаментальна зміна *електронного спектра* кристала. Характерний для діелектрика електронний спектр із «забороненою зоною» (тобто з *енергетичною щільною* в розподілі електронних станів) перетворюється у спектр із *неперервним розподілом цих станів*, властивим металевим речовинам. Умовно такі переходи називають *фазовими переходами «діелектрик–метал»*.

Під час переходу стрибкоподібно зростає іонна складова струму, що зумовлено зазвичай «плавленням» однієї з підґраток кристала (здебільшого катіонної), при цьому *фазовий перехід називають суперіонним*, тобто при-

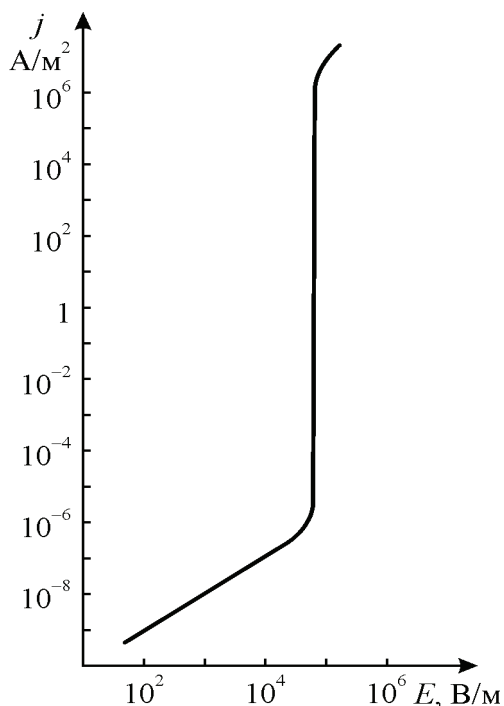


Рис. 9.17. Типова вольт-амперна характеристика варистора з оксиду цинку

пускають, що твердий діелектрик переходить у стан електроліту (стан, електрично подібний до рідкого розплаву або розчину).

Значні стрибки провідності (у мільйони разів) виникають у варисторах – керамічних широкозонних напівпровідниках-діелектриках (наприклад, у легованих ZnO і SiC), більшість з яких виготовляють з оксиду цинку, легованого оксидом вісмуту. Як на низьких, так і на високих рівнях поля варистор характеризується омичною поведінкою ($j \sim E$) (рис. 9.17). У слабких полях його електричний опір високий – близький до опору діелектриків, але в сильних полях зменшується у мільйони разів і стає типовим для напівпровідників. З підвищенням

напруженості поля до критичної опір варистора зменшується раптово, тому струм крізь нього стрімко збільшується. Це явище відрізняється від звичайного електричного пробоя тим, що зростання струму обмежене (варистор не руйнується) і нелінійна характеристика $j(E)$ оборотна.

Поведінка варисторів, аналогічна до фазового переходу «діелектрик–напівпровідник», зумовлена квантово-механічним тунельним переходом через бар'єри Шоттки у межах *зерен кераміки*. Варистори застосовують для захисту елементів кола від стрибків напруги, що часто виникають в індуктивних колах і можуть ушкоджувати контакти: з підвищенням напруги струм проходить через варистор, а не через елементи кола.

Електронна провідність в околі фазового переходу «діелектрик–метал». Переходи цього типу принципово значущі для фізики твердого тіла, оскільки вони допомагають у фундаментальній перебудові електронного спектра кристала. Вивчення природи ФП із металевого в діелектричний стан становить не лише науковий, але й технічний інтерес, оскільки різка зміна електричних та оптичних властивостей кристалів у околі таких переходів застосовують у пристроях електроніки й автоматики.

Можливість ФП «*діелектрик–метал*» теоретично передбачив Мотт, аналізуючи застосовність зонної теорії для опису електронних спектрів твердих тіл за допомогою одноелектронного наближення. Він спрогнозував, що кожен електрон рухається в силовому полі іонів і всіх електронів (окрім розглядуваного), а парні взаємодії не враховуються навіть для найближчих сусідніх електронів (ці взаємодії математично включено в середнє поле). В одноелектронному наближенні розв'язком рівняння Шредінгера у кристалі є функції Блоха, а власні значення енергії утворюють енергетичні смуги, кількість рівнів у кожній з яких залежить від кількості атомів у ґратці, внаслідок чого утворюються квазінеперервні енергетичні зони, заповнення яких відбувається згідно з принципом Паулі.

Класифікацію кристалів за їх електронним спектром було подано у розд. 3 (див. рис. 3.26). Кристали, в яких в основному стані немає частково заповнених зон, належать до діелектриків і напівпровідників; напівметали й метали, навпаки, характеризуються наявністю частково заповненої зони. Ці уявлення, розвинені на засадах одноелектронної теорії, допускають деякі можливості перетворення металу в діелектрик.

Уявлення, розвинені на основі *одноелектронної теорії*, допускають деякі можливості перетворення діелектрика в метал за таких умов:

1. Під час стиснення кристала, у міру зменшення параметра кристалічної ґратки, для будь-яких речовин має відбуватися перекриття зон валентних електронів (див. розд. 3, рис. 3.27), тому за досить високих тисків (яких поки що не отримано в лабораторних умовах) усі діелектрики мають перетворюватися в метали (див. рис. 3.27, б).

2. Під час розширення кристалів зі збільшенням відстані між атомами перекриття зон валентних електронів зменшується, оскільки метали з парною кількістю електронів у вузлі кристалічної ґратки мають наблизитися спочатку до напівметалів, а потім і до напівпровідників (рис. 3.27, в), що відбувається, наприклад, під час нагрівання металів Hg і Ca.

3. Будь-який метал, *випаровуючись*, перетворюється в діелектрик, бо атоми настільки віддаляються один від одного, що перекриття їхніх валентних оболонок стає неможливим.

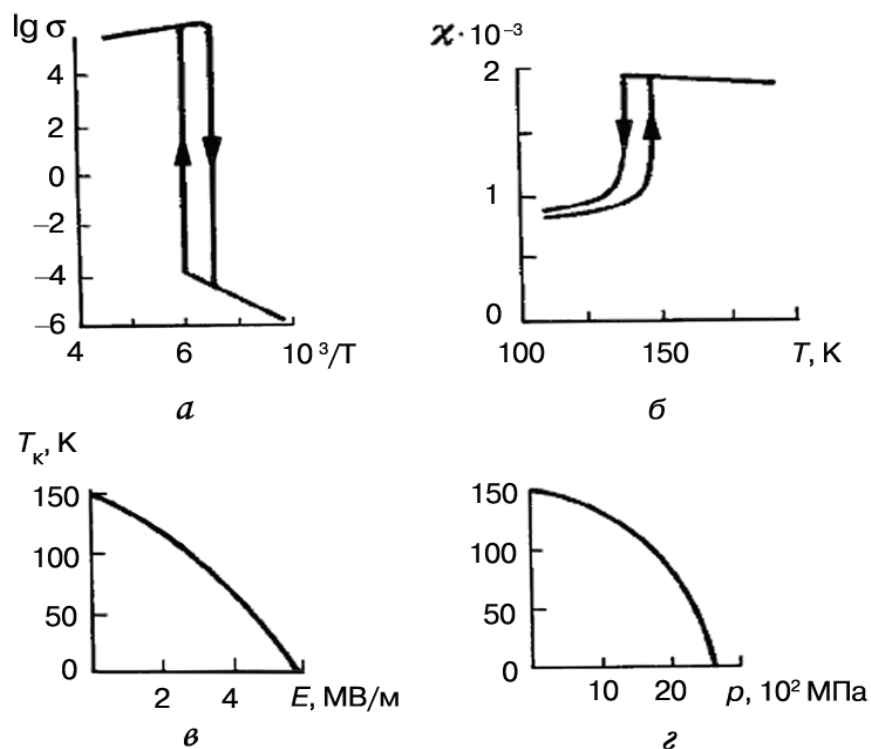


Рис. 9.18. Особливості ФП у V_2O_3 :

a – температурний стрибок провідності σ (См/м); *б* – температурна зміна магнітної сприйнятливості; *в* – фазова діаграма «температура–напруженість поля»; *г* – фазова діаграма «температура–тиск»

Подані на рис. 9.16 експериментальні характеристики різкої зміни провідності різних речовин виходять за межі положень одноелектронної

теорії, оскільки наближення хвильових функцій Блоха ґрунтується на особливостях будови хвильових функцій s - і p -електронів, орбіталі яких мають велику просторову довжину і значне взаємне перекриття. Приклади інших сполук (з f - і d -електронами), хвильові функції яких локалізовані поблизу відповідних ядер, ілюструє рис. 9.18, a , z , ∂ , e . Перш ніж окреслити різні теоретичні інтерпретації ФП «діелектрик–метал», наведемо більш повні дані, ніж подані на рис. 9.13, про зміну сукупності фізичних характеристик кристалів поблизу такого переходу.

Електричні характеристики полуторного оксиду ванадію проілюстровано на рис. 9.18. За низьких температур цей кристал є діелектриком, залежність $\sigma(T)$ якого має звичайний для діелектриків активаційний характер. За критичної температури $T_K = 150$ К кристал V_2O_3 переходить у металеву фазу зі стрибком провідності приблизно на десять порядків, причому в околі фазового переходу виникає температурний гістерезис.

Вище від T_K залежність $\sigma(T)$ має вже металевий характер. Критична температура залежить від напруженості електричного поля (рис. 9.18, b), яка стабілізує металеву фазу, а також від тиску (рис. 9.18, z), який зменшує відстань між атомами, що полегшує ФП. У сильних електричних полях і за підвищених тисків діелектричної фази в V_2O_3 , який за своїм електронним спектром нагадує метал, не виникає.

Важливо зазначити, що ФП, який розглядається у кристалі типу «діелектрик–метал», характеризується не тільки стрибком провідності поблизу $T_{кр}$, але й зміною його магнітних властивостей (рис. 9.18, b). Діелектрична фаза є *антиферромагнітною*, а металева – *парамагнітною*. Подібні ФП зі стрибком провідності й зміною магнітної впорядкованості виникають також у багатьох оксидах перехідних металів: у Fe_2O_3 за температури 120 К провідність підвищується у 10^2 разів, у WO_3 за 240 К – у 10^4 разів, у VO_2 за 340 К – у 10^6 разів, а в EuO за 50 К – у 10^{13} разів.

Загальної теорії ФП «діелектрик–метал» не розроблено через складність не тільки у вирішенні «багатоелектронного» завдання, але й у великій різноманітності кристалічних структур та хімічних сполук, у яких відбуваються ці переходи (крім оксидів перехідних металів, подібні за

характером ФП виявлено в багатьох халькогенідах). З огляду на це розглянемо лише три основні теоретичні моделі, щоб пояснити різні аспекти цього складного фізичного явища.

1. **Перехід Мотта** відбувається у кристалах із вираженою локалізацією електронних орбіталей, яка полягає в тому, що валентний електрон значну частину часу τ перебуває поблизу свого іона. З огляду на це за співвідношенням невизначеності $W_\tau \leq \hbar$ ширина відповідної зони електронного спектра W має бути вузькою порівняно із зонами s - і p -електронів, для яких значення τ на кілька порядків менше. Просторова локалізація й утворення квазівпорядкованих станів характерні для d - і f -електронів, які властиві сполукам перехідних металів і рідкісноземельних елементів.

У діелектричній фазі вузькі зони енергетичного спектра електронів ускладнюють перенесення заряду, тобто переміщенню електронів від атома до атома перешкоджає кулонівське відштовхування локалізованих електронів, енергія якого в моттівському діелектрику відіграє роль забороненої зони – енергетичної щілини в електронному спектрі. Локалізовані електрони, не беручи участі в електропровідності, істотно підвищують поляризованість кристала і його діелектричну проникність.

Однак квазілокалізовані електронні стани не стійкі. У разі впливу на кристал зовнішніх полів чи незначної зміни параметра кристалічної ґратки, спричиненої тиском або іншими чинниками, перехід електронів у нелокалізований стан вигідний енергетично, оскільки кінетична енергія руху за зоною вивільнених електронів може зрівнятися з енергією кулонівського відштовхування, яка перешкоджає цьому рухові. Нестійкість уможливорює перехід, за якого ширина зони локалізованих станів стрибкоподібно збільшується й енергетична щілина закривається.

Локалізація електронів у моттівському діелектрику супроводжується магнітним (найчастіше антиферромагнітним) упорядкуванням і зникає за високотемпературної фази, що відповідає парамагнітній фазі. За низької температури (в упорядкованій фазі), ймовірно, саме магнітне впорядку-

вання сприяє утворенню специфічного спектра електронів моттівського діелектрика, оскільки *антиферромагнітна надґратка*, яка виникла нижче від критичної температури $T_{\text{кр}}$, розщеплює низькотемпературну зону електронних станів на дві підзони – заповнену і порожню, розділені енергетичною щільною, яка перешкоджає електропровідності.

Передбачають, що саме до теоретичної моделі Мотта подібні ФП зі стрибком провідності й магнітним розупорядкуванням, які виникають в оксидах ванадію і рідкісноземельних елементах.

2. Теоретична модель Вігнера для ФП «діелектрик–метал» дає змогу пояснити, чому газ вільних електронів за низьких температур конденсується в непровідний стан. Ця модель полягає у тому, що локалізовані в періодичну ґратку заряджені позитивно іони замінюються розподіленим ґраткою позитивним зарядом, який компенсує заряд електронного газу. Конденсація відповідає *сильному зв'язку*, тобто коли потенціальна енергія електрично заряджених взаємодійних частинок U більша за кінетичну: $e^2/r > \hbar^2/mr^2$, де r – відстань між електродами; e і m – заряд і маса частинок. Звідси випливає, що $r > \hbar^2/me^2 = a$, де a – борівський радіус воднеподібної орбіти електронів. Отже, умову конденсації електронного газу в непровідну ґратку задовольняє нерівність $r > a$, яка означає, що середня відстань між електронами вігнерівського діелектрика більша за радіус їх орбіти. Це припущення еквівалентне перевазі кулонівської енергії над кінетичною.

Кінетична енергія електронного газу в разі підвищення температури зростає, що і призводить до «плавлення» електронної підґратки й утворення газу вільних електронів з металевою провідністю за деякої критичної температури. Модель Вігнера зазвичай використовують для пояснення металевої провідності в сильнолегованих напівпровідниках та опису особливостей ФП «діелектрик–метал» в оксидах зі змішаною валентністю (наприклад, VO_3).

3. Модель екситонного діелектрика дозволяє пояснити критичне підвищення концентрації вільних носіїв заряду і температурний гістерезис

зис у разі переходу з діелектричної фази в металеву. Для кристала, як зауважував Мотт, електронний спектр зі значним перекриттям двох зон подібний до *напівметалу*, що сприяє локалізації електронно-діркових пар у вигляді екситонів (у напівметалах забороненої зони немає, але й зона провідності не перекривається, а тільки стикається з валентною зоною). За рахунок утворення екситонів у кристалічній ґратці підвищується діелектрична поляризованість, електронна складова якої пропорційна кубу відстані електрона від позитивного заряду. Відповідно до зміни поляризованості у кристалі змінюється його фононний спектр, оскільки його діелектрична проникність підвищується.

Взаємодія екситонів один з одним і кристалічною ґраткою приводить до того, що з підвищенням концентрації екситонів у кристалі полегшується процес їх утворення, оскільки знижується енергія народження зв'язаної електронно-діркової пари. Умови для лавинного наростання екситонів можуть з'явитися навіть за значної зміни параметра кристалічної ґратки під дією зовнішніх впливів (наприклад, електричного поля й тиску). Так виникає *нестійкість* екситонного діелектрика, екситони якого вище від граничної концентрації розпадаються на вільні електрони й дірки, внаслідок чого кристалічний діелектрик перетворюється в добре провідний напівметал.

Взаємодія екситонів із фононами і підвищення діелектричної проникності в екситонному діелектрику зумовлюють зниження частоти оптичних фононів, що еквівалентно утворенню зв'язаної екситонно-фононної моди, частота якої поблизу ФП знижується (м'яка мода), тобто виникає характерна для ФП динамічна нестійкість ґратки.

Отже, тлумачення ФП у діелектрику зі стрибком електронної провідності можуть бути різними. Експериментальні випадки таких переходів пояснюють з позицій різних (зокрема, й наведених вище) теоретичних моделей. Головний чинник, що поєднує ці моделі, – нестійкість електронного спектра діелектриків, у яких відбувається стрибок провідності, замість якого інколи під час ФП виникають досить висока поляризованість і підвищена діелектрична проникність.

Фазові переходи зі стрибком іонної провідності. В іонних кристалічних діелектриках можуть відбуватися ФП зі стрімкою зміною іонної складової електричного струму (рис. 9.19). Як і в разі стрибка електронної провідності, провідність $\sigma(T)$ може збільшуватися на декілька порядків. Зазвичай іонними провідниками є рідкі електроліти – розплави або розчини солей, кислот або лугів, проходження електричного струму в яких зумовлюють іони (позитивні або негативні, відповідно катіони або аніони). Провідність електролітів ($\sigma = 10^{-3} \dots 10^3$ см/м) істотно нижча від провідності електротехнічних металів, але досить велика для технічного використання їх як провідників (передусім як хімічних джерел струму). Під час проходження постійного струму хімічний склад електролітів змінюється внаслідок електролізу.

Іонна провідність твердих іонних сполук (кристалів, полікристалів, стекол або кераміки) зазвичай незначна (за температури 300 К провідність $\sigma = 10^{-12} - 10^{-8}$ см/м) унаслідок тривкого зв'язку іонів у кристалічній ґратці, за винятком твердих електролітів, які називають також **суперіонними провідниками**.

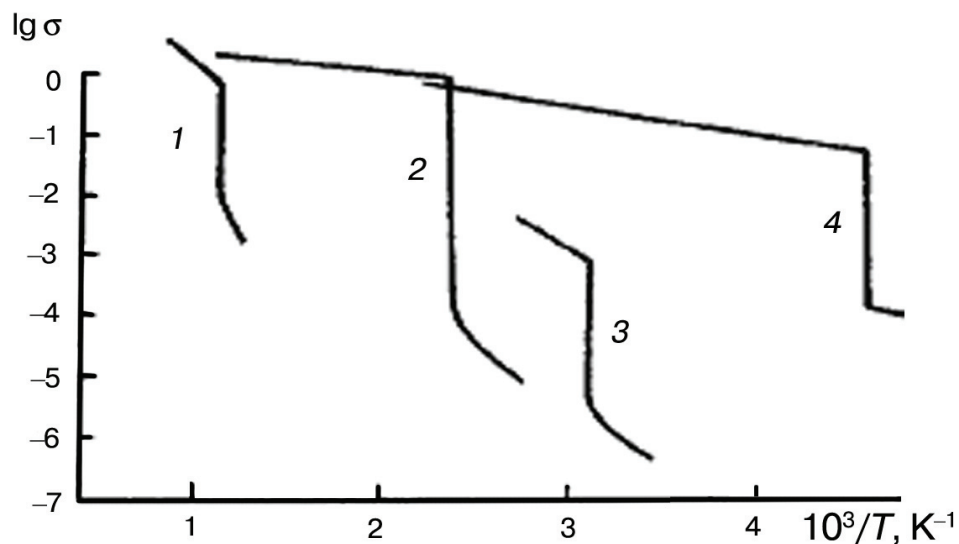


Рис. 9.19. Стрибки температурної залежності провідності σ (См/см) під час суперіонних переходів різних кристалів: 1 – Li_2SO_4 ; 2 – Ag ; 3 – Ag_2Hg_4 ; 4 – Rb_4Ag_5

Деякі іони таких електролітів завдяки особливостям кристалічної структури (розупорядкування ґратки, структурних міжкаркасних каналів і т. ін.)

можуть займати кілька еквівалентних положень, тому легко мігрують у разі прикладання до провідника електричного поля. Наприклад, у β -глиноземі ($\text{NaO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$, якщо n становить 5...11) катіони легко переміщуються між блоками Al_2O_3 , а аніони фтору – в змішаному кристалі $\text{Ca}_2\text{-YF}_3$. Тверді електrolіти широко застосовують у сучасних джерелах струму підвищених надійності й енергоємності.

Виняток становить ФП кристала зі стану звичайного іонного провідника малої провідності (10^{-10} см/м) у суперіонний стан з підвищеною іонною електропровідністю близько $1\ldots 10^2$ см/м (рис. 9.19), яка виникає у суперіонних провідниках за температур, значно менших від температури плавлення, після якого іонна провідність кристалів іноді навіть дещо знижується порівняно із суперіонною твердою фазою.

З мікроскопічного погляду ФП у суперіонний стан розглядають як «плавлення» однієї з підґраток кристала (часткове плавлення), тобто вище від температури ФП суперіонний провідник утворюється немов із двох підґраток, одна з яких становить тверду регулярну структуру іонів (найчастіше аніонів), друга – сильно розупорядковану, яка складається з мобільних іонів (зазвичай катіонів) і має велику кількість вакансій. Передбачено, що головну роль у створенні суперіонної провідності відіграють іони в міжвузлях (дефекти Френкеля). Високу рухливість катіонів у суперіонній фазі пояснюють кооперативною взаємодією дефектів Френкеля: чим більше їх виникає, тим легше катіони переходять із вузлів у міжвузля. За деякої температури настає лавиноподібне наростання структурних дефектів, і провідність різко підвищується (відповідні стрибки $\sigma(T)$ показано на рис. 9.19).

Заселеність міжвузлів катіонами може критично підвищуватися також через перебудову кристалічної структури поблизу ФП, за якої основна ґратка змінюється таким чином, що катіони буквально «витісняються» у міжвузля і тим самим підвищують електропровідність. Різкий стрибок рухливості катіонів вище від температури ФП спричинено зниженням потенціальних бар'єрів між енергетично еквівалентними незайнятими міжвузлями.

Залежно від структурних особливостей суперіонного провідника його провідність може бути не лише ізотропною, але й анізотропною (високою іонною провідністю), яка виникає в одному з напрямків кристала, вздовж якого потенціальні бар'єри істотно знижені (до 0,1 еВ). Натомість одновимірною суперіонною провідністю проявляється під час ФП, наприклад у кристалах $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiAlSiO_4 , а у кристалах кубічної симетрії AgI , Rb_4AgI_5 та інших вона майже не залежить від напрямку.

Натепер досліджено багато кристалів із суперпровідністю іонів Li^+ , Na^+ , Ag^+ , H^+ . Окремим варіантом такої провідності є **протонна провідність**. Позбавлений електронної оболонки іон H^+ має, порівняно з іншими катіонами, не тільки меншу масу, але й малий переріз розсіювання під час зіткнень, що зумовлює надзвичайно високу рухливість протонів, які визначають електропровідність багатьох кристалів, що утримують водень (лід, сегнетоелектрики з ФП упорядкування–розупорядкування, полімери й ін.).

Високу провідність твердих електролітів і її стрибок поблизу ФП у суперіонний стан використовують у пристроях автоматики та приладобудування як компоненти надмініатюрних елементів електроживлення високої енергоємності й складові мініатюрних електричних конденсаторів. Багато властивостей суперіонної провідності, наприклад перенесення речовини (зазвичай срібного електрода) через кристал, дозволяють застосовувати суперіонні кристали в елементах електроавтоматики (наприклад, вимірювачі або обмежувачі кількості електрики), а стрибок іонної провідності поблизу суперіонного ФП – для контролю за температурою.

Позисторний ефект у сегнетонапівпровідниках. Заборонена зона більшості сегнетоелектриків (енергетична щілина у спектрі електронних станів) велика, тому їх уважають діелектриками, а не напівпровідниками. Поблизу сегнетоелектричного ФП аномалія в температурній залежності електропровідності сегнетоелектриків зазвичай невелика і несуттєво змінює загальний характер активаційного *підвищення* провідності зі зростанням температури: $\sigma(T)$.

Однак іноді поблизу точки Кюрі виникає *різкий спад провідності* (у $10^2 \dots 10^6$ разів) з підвищенням T , тобто багаторазове підвищення питомого

опору $\rho = \sigma^{-1}$ (див. рис. 9.13, б). Незвичайну зміну провідності сегнетонапівпровідників поблизу переходу з полярної в неполярну (параелектричну) фазу називають **позисторним ефектом** (positive resistor), який характерний для легованих оксидних сегнетонапівпровідників, наприклад титанату барію. Висока провідність (малий опір) позистора виникає лише в полярній фазі (коли температура нижча за точку Кюрі), а біля переходу в неполярну (параелектричну) фазу σ стрімко зменшується, тобто електричний опір істотно зростає (рис. 9.20). Лише за подальшого нагрівання позистора до температури, значно вищої від точки Кюрі, відбувається типове для діелектриків і напівпровідників активаційне зростання $\sigma(T)$.

Як бачимо з рис. 9.20, опір позисторів різко збільшується з температурою, але тільки в межах вузького інтервалу температур – близько до фазового переходу. Варто зауважити, що температурою Кюрі позистора, за якої зростає $\rho(T)$, можна керувати, застосовуючи сегнетоелектричні тверді розчини: у системах $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ температура переходу здатна підвищуватися аж до 800 К, а у твердих розчинах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ – знижуватися до 50 К. Отже, керамічні сегнетонапівпровідники з позисторним ефектом можна

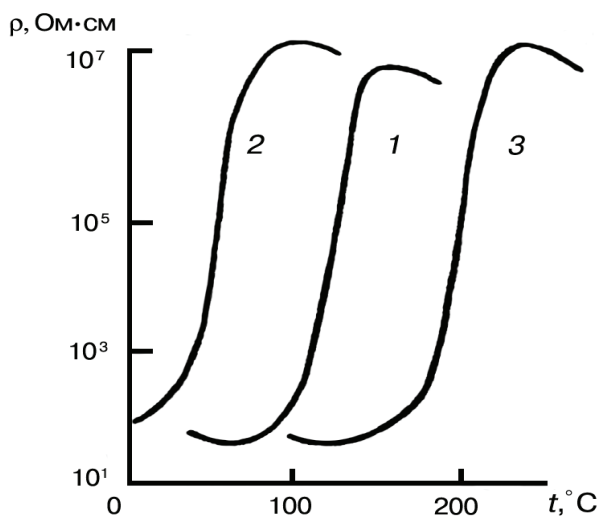


Рис. 9.20. Критичні зміни питомого об'ємного опору позисторних керамічних матеріалів, легованих неодимом і марганцем сегнетоелектричних твердих розчинів: 1 – BaTiO_3 ; 2 – $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$

виготовляти для дуже широкого інтервалу температур – залежно від технічної потреби в таких елементах електроніки.

Для позисторів зазвичай використовують сегнетокераміку на основі титанату барію. У BaTiO_3 , легованому донорними іонами, наприклад іонами La^{3+} , Dy^{3+} або Ce^{3+} (у разі заміни іонів Ba^{2+}), чи іонами Nb^{5+} (для заміни іонів Ti^{4+}), провідність сегнетокераміки у полярній фазі підвищується в мільярди разів (до $\sigma \approx 10^{-2} \text{ См/см}$), що відповідає типовим легованим напівпровідникам.

Наприклад, легований лантаном BaTiO_3 у результаті синтезу і спікання за високої температури стає напівпровідником n -типу з провідністю, що здійснюється перенесенням електронів між іонами титану (Ti^{4+} і Ti^{3+}). Отже, кристаліти в легованій кераміці титанату барію є електропровідними як у сегнетоелектричній, так і у параелектричній фазі, але межі між кристалітами легованої кераміки титанату барію здатні змінювати свою електропровідність – залежно від того, чи наявний спонтанно поляризований стан. Під час синтезу кераміки на її поверхні адсорбується кисень, який дифундує в пори у межах кристалітів і таким чином змінює дефектність цих меж (регулярна кристалічна структура всередині кристалітів перешкоджає дифузії кисню). На межах кристалітів додаткові атоми кисню притягують від довколишніх іонів Ti^{3+} електрони, які кисень захоплює у пастки, що зумовлює виникнення між кристалітами *електроізоляційного бар'єра*.

Нижче від температури ФП (у BaTiO_3 це 130°C) структура перовскіту стає спонтанно поляризованою (P_c), що поширюється на межі кристалітів і нейтралізує ефект захоплення електронів у пастки на межах кристалітів, тому в сегнетоелектричній фазі опір позистора є низьким, оскільки межі кристалітів стають електропровідними – як і самі кристаліти. Отже, в монокристалах сегнетоелектриків позисторного ефекту не виникає.

Вище від температури ФП титанат барію стає параелектричним і спонтанна поляризація зникає, межі кристалітів стають електроізоляційними й питомий опір збільшується, у результаті чого й виникає позисторний ефект. Отже, підвищена провідність у полярній фазі сегнетонапівпровідників, наприклад титанату барію, виникає внаслідок активаційного впливу спонтанного електричного поля.

Позистори, тобто керамічні елементи з низьким «холодним» та високим «гарячим» опором, використовують у системах теплового контролю, у вимірювальній техніці, у пристроях запобігання тепловим і струмовим перевантаженням, у пускових системах двигунів та інших пристроях, а також для авторегулювання систем керування, для захисту від перенапруги і струмів короткого замикання, оскільки послідовно з'єднаний з навантаженням позистор обмежує струм безпечними рівнями.

Позистори вважають лише одним з **термісторів** – керамічних елементів електроніки, що характеризуються високими температурними коефіцієнтами опору (рис. 9.21). Давно відомі й широко застосовуються термістори з *від’ємним* температурним коефіцієнтом опору (натепер їх часто називають *негісторами*). У напівпровіднику-негісторі електричний опір швидко зменшується з підвищенням температури і, на відміну від позисторів, у них не відбуваються ФП, але спостерігається сильно виражена залежність концентрації носіїв заряду від температури. Більшість негісторів складається з легованих оксидів перехідних металів, наприклад $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ та $\text{NiO}:\text{Li}$, причому в останніх ширина забороненої зони дорівнює близько 0,15 еВ, що зумовлено дією притягальних сил між домішковими іонами

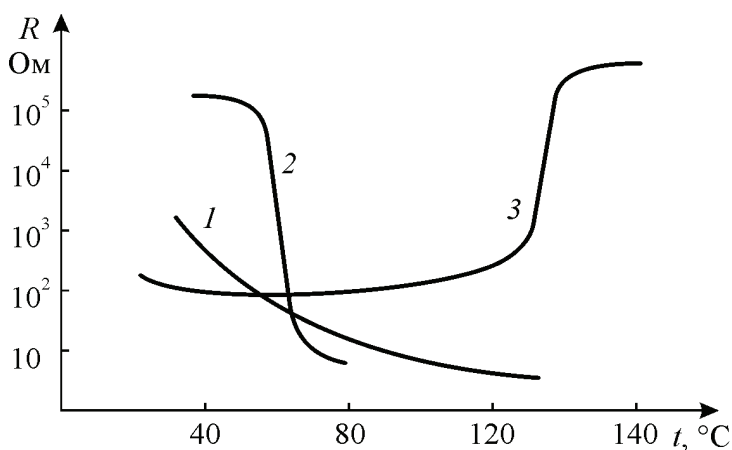


Рис. 9.21. Температурна залежність опору R :

- 1 – негістор (типовий напівпровідник);
- 2 – критистор (фазовий перехід типу «діелектрик–метал»); 3 – позистор (фазовий перехід у легованому сегнетоелектрику)

Li^+ та компенсувальними іонами Ni^{3+} .

Крім того, на рис. 9.21 показано типову температурну характеристику *критистора* – елемента з *теж від’ємною*, але *критичною* температурною залежністю, коли опір дуже швидко знижується з температурою. У критисторах, які часто виготовляють з діоксиду ванадію, відбувається ФП типу «діелектрик–метал», який у кераміці є

розмитим порівняно з монокристалами (див. рис. 9.18). Нижче за температури 60 °C VO_2 є широкозонним напівпровідником, за значенням опору наближеним до діелектриків, а вище за 70 °C діоксид ванадію проявляє вже металеву поведінку, тобто заборонена зона майже зникає, в результаті чого у вузькому інтервалі температур опір критистора швидко спадає у тисячі разів. Критичну температуру критистора (як і у разі позистора) можна змінити, підібравши його хімічний склад.

9.7. Фазові переходи у рідких кристалах

Для фізики твердого тіла істотно, що, крім кристалів, наявні й перехідні стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. *Рідкокристалічним* називають термодинамічно стійкий агрегатний стан, за якого речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей – як і тверді кристали, і плинність, характерну для рідин. Завдяки такому незвичайному поєднанню властивостей рідкі кристали (РК) широко застосовують у сучасній електроніці й інформатиці, оскільки РК перебувають у стані ФП, «розмитому» в деякому інтервалі температур.

Як відомо, поблизу ФП структура речовини (і більшість її фізичних властивостей) легко змінюється навіть під слабким впливом зовнішніх полів (електричного, температурного, магнітного, механічного), що уможливорює керування властивостями (зазвичай оптичними) рідкого кристала у разі досить невеликих керівних полів (здебільшого електричних).

Уперше спостерігали за рідкокристалічними, або *мезоморфними*, властивостями деяких органічних речовин Рейнїтцер і Леман близько 100 років тому. Нині відомо вже кілька тисяч органічних сполук, здатних утворювати рідкі кристали. Необхідною умовою прояву мезоморфізму вважають особливу *геометричну анізотропію молекул*, які мають бути анізотричними – довгими і порівняно вузькими, «веретеноподібними». Залежно від геометрії молекул рідкий кристал може проходити через одну або більше мезофаз (проміжних фаз) до остаточного переходу в ізотропну рідину. До переходів у ці проміжні стани призводять суто термічні процеси (*термотропний* мезоморфізм) або вплив розчинників (*ліотропний* мезоморфізм).

Класифікація рідких кристалів. Проміжну рідкокристалічну фазу між звичайними кристалом і рідиною часто називають мезофазою, а основні види впорядкування молекул – *нематичними* (ниткоподібними), *сметичними* (площинними) й *холестеричними* (гвинтовими). Грецькою мовою «німа» означає «нитка» і характеризує одновимірність упорядкування, «сметма» – «мило» – саме для розчинів мила характерні плоскі шари сильно зв'язаних молекул. Спіральні зміни в орієнтації молекул відбуваються в похідних із відомої органічної речовини – холестерину.

Для **нематичних** рідких кристалів (НРК) характерне **одновимірне** впорядкування ізометричних молекул, що утворюють в об'ємі РК упорядковані «рої», які складаються з великої кількості ($10^5 \dots 10^7$) однаково орієнтованих молекул (рис. 9.22, а). Визначений порядок у напрямку молекул, що мають тенденцію встановлюватися паралельно до деякої загальної осі, характеризують за одиничним вектором (або директором) \mathbf{n} , що характерно для всіх макроскопічних анізотропних властивостей НРК, описуваних тензорами.

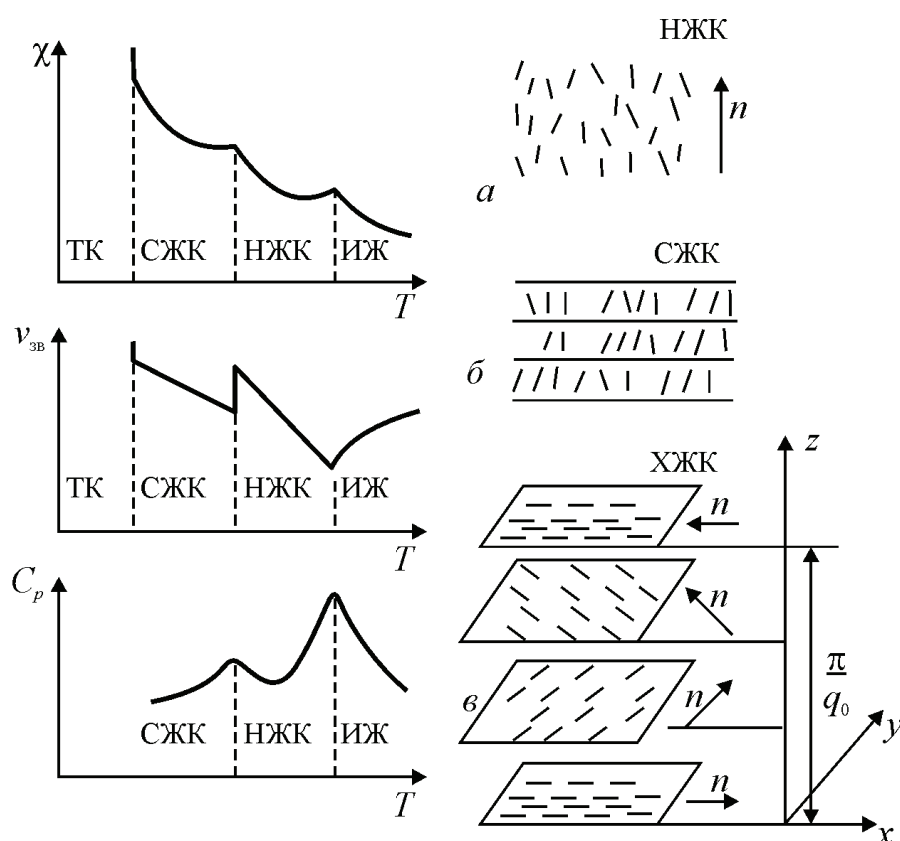


Рис. 9.22. Зміни теплопровідності χ , швидкості звуку v_{zv} і теплоємності за постійного тиску C_p від температури для рідких кристалів у послідовному процесі зміни мезофазного стану, а також розміщення молекул: а – у нематичній фазі НРК; б – у смектику А СРК; в – у холестеричній мезофазі ХРК (для зручності зображено послідовні площини)

Напрямок у просторі директора \mathbf{n} довільний; на практиці його визначають за слабкими силами (наприклад, як орієнтувальним впливом стінок судини). Стани директорів (оптичних осей) \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$ нерозрізнені, тобто якщо окрема молекула має постійний дипольний момент, то кіль-

кість диполів, напрямлених вгору, дорівнює кількості диполів, напрямлених униз, тому система зазвичай не є піроелектриком (або сегнетоелектриком).

Анізотричними називають молекули, геометрична форма яких істотно відрізняється від звичайної квазісферичної форми, оскільки це переважно витягнуті еліпсоїди. У розміщенні центрів ваги таких молекул *далекого порядку немає*, як і на рентгенограмах НРК брегівських піків. Кореляція положень центрів ваги сусідніх молекул така, як і у звичайній рідині. Справді, нематички течуть як рідини, хоча й мають дуже високу в'язкість.

Двоїста природа нематичної фази (схожої на рідину, але оптично одноосьової) найбільш яскраво проявляється у спектрі ЯМР. Одноосьова симетрія зумовлює певне розщеплення ліній, якого немає у звичайній ізотропній рідинній фазі.

Смектичні рідкі кристали (СРК) характеризують за двовимірним молекулярним упорядкуванням – вони мають *плоскі молекулярні прошки* із чітко вираженою відстанню між шарами, яку можна виміряти за допомогою дифракції рентгенівських променів. У СРК ці шари можуть деформуватися (згинатися або скручуватися), зберігаючи при цьому строге впорядкування між найближчими сусідніми молекулами (рис. 9.14, б). Відомо багато видів смектиків, що становлять різноманітні макроскопічні *текстури*, які розрізняють під час оптичного спостереження. Три основні типи в цій класифікації СРК позначають буквами *A*, *B* та *C*. Наприклад, багато ефірів холестерину під час зниження температури перетворюються у смектики типу *A* з такими характеристиками:

- товщина шарів наближена до повної довжини молекул;
- усередині кожного шару «центри ваги» молекул не мають далекого порядку, кожен шар становить двовимірну рідину;
- система є *оптично одноосьовою* з оптичною віссю z , перпендикулярною до площини шарів;
- напрямки z і $-z$ еквівалентні.

Відповідно до вимоги сталості між шарами $\text{rot } \mathbf{n} = 0$, тобто спіральне розміщення молекул неможливе.

У смектиках A і C кожен шар поводить ся як двовимірна рідина, при цьому C є оптично двохошовим. У смектику B шари проявляють періодичність і твердість двовимірного твердого тіла, тобто подібність до кристалічної плівки. Серед трьох основних фаз смектика фаза B є найбільш упорядкованою.

Холестеричні рідкі кристали (ХРК) за молекулярним упорядкуванням нагадують *нематики*, але в них орієнтація веретеноподібних молекул мимовільно утворює *спіральні структури* (рис. 9.22, в). У ХРК також немає далекого порядку в розміщенні «центрів ваги» молекул, що переважно орієнтовані вздовж осі, напрямленої за директором \mathbf{n} , який не має постійного напрямку в просторі. Якщо позначити вісь спіралі через z , то \mathbf{n} можна описати такими компонентами: $n_x = \cos(q_0 z + \phi)$; $n_y = \sin(q_0 z + \phi)$; $n_z = 0$.

Як напрямок осі спіралі, так і величина ϕ довільні, тобто для ХРК властивий дещо інший тип порушення симетрії, ніж у НРК. Структура періодична за z , та оскільки \mathbf{n} і $-\mathbf{n}$ знову еквівалентні, просторовий період L становить половину кроку спіралі: $L = \pi/|q_0|$, де типове значення $L \approx 3000 \text{ \AA}$, тобто набагато більше за розмір молекул. Оскільки L порівнянний з довжиною хвилі світла у видимому діапазоні, то періодичність приводить до брегівського розсіювання світла. Для спірального розміщення молекул виконується умова $\text{rot } \mathbf{n} = -q_0 \mathbf{n} \neq 0$.

У температурному інтервалі виникнення рідкокристалічної фази, який для різних речовин становить від 0,01 до 100 К, відбуваються ФП, що визначають багато особливостей рідких кристалів (рис. 9.22): перший перехід – це *плавлення* кристала з появою однієї з РК-фаз; другий – ФП між різними мезоморфними фазами; третій – з підвищенням температури часткове впорядкування анізотричних молекул зникає, а «рідкий кристал» перетворюється в «ізотропну рідину».

Типові послідовності переходів у разі підвищення температури такі:

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК} \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{ХРК} \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК-А} \rightarrow \text{СРК-С} \rightarrow \dots \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК} \rightarrow \text{ХРК} \rightarrow \text{ІР},$$

де ТК – «твердий кристал»; СРК – смектична фаза; НРК – нематична фаза; ХРК – холестерична фаза; ІР – «ізотропна рідина».

За певних умов смектичних і холестеричних фаз рідких кристалів може бути багато. Усі переходи між фазами обернені. В околі мезоморфних переходів змінюються фактично всі фізичні властивості речовини, зокрема електричні й оптичні, при цьому властивості РК виявляються дуже лабільними (піддатливими). Вони суттєво змінюються у разі зміни прикладених ззовні полів, а також під дією освітленості, температури і тиску через порушення балансу між молекулярними взаємодіями в РК, який полегшується близькістю ФП, де структура рідкого кристала нестійка.

Рідкі кристали – це органічні сполуки, молекули яких анізотричні й мають достатню «твердість» (що й забезпечує стійкість їх орієнтації), та притягуються одна до одної силами електричної природи (дипольними, квадрупольними і більш складними взаємодіями). Температурний інтервал ΔT існування РК-мезофази в чистих сполуках зазвичай невеликий: у МББА (*p*-метоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) $\Delta T = 20 \dots 46$ °С, у ЕББА (*p*-етоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) – $35 \dots 80$ °С. Однак у *сумішах* цей інтервал розширюється; в евтектиці МББА–ЕББА рідкокристалічна фаза перебуває в інтервалі, прийнятному для технічних застосувань: від $-16 \dots +55$ °С.

Розрізняють кілька теорій, що пояснюють появу РК-стану, серед яких найбільшого поширення набула «статистична» теорія, відповідно до якої найважливішим фактором, що визначає ймовірність виникнення рідкокристалічного стану, є *сили міжмолекулярної взаємодії* в деяких речовинах. З переходом з ізотропного стану в рідкокристалічний молекули починають орієнтуватися певним чином (наприклад, паралельно одна до одної), при цьому зазвичай молекули речовини, яка має здатність до утворення РК-стану, є анізотричними. За цих умов істотно збільшується внесок диполь-дипольної складової міжмолекулярної взаємодії, у результаті чого виникає додатковий виграш в енергії, який стабілізує рідкокристалічний стан.

Розмір цього енергетичного виграшу значною мірою характеризується анізотропією поляризованості молекули, яка, у свою чергу, характери-

зується величиною $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, де α_{\parallel} і α_{\perp} – поляризованості у напрямках, рівнобіжних і перпендикулярних до довгої осі молекули. Варто зауважити, що температура ізотропного переходу підвищується зі збільшенням *анізотропії* молекулярної поляризованості, але знижується зі збільшенням молярного об'єму.

Серед великої різноманітності типів рідких кристалів особливе місце за практичною значущістю посідають нематичні рідкі кристали (НРК), які відрізняються від інших типів РК одноосьовою впорядкованістю, за якої молекули вибудовуються так, щоб їх довгі осі були рівнобіжними одна відносно одної.

Для деяких речовин молекули не мають анізотричних властивостей, але їм характерна здатність до агрегації з іншими молекулами (*мезогенність*), що приводить до створення *частково впорядкованої структури*. Саме ця здатність є головною властивістю таких рідкокристалічних сполук, а на вивченні зв'язку між побудовою молекул і їх мезогеністю ґрунтується хімія РК. Одним з найбільш важливих параметрів, що характеризують мезогенність сполуки, є ширина температурного інтервалу функціонування мезофази, тобто чим більше різняться енергії міжмолекулярної взаємодії, спрямованої вздовж довгої осі молекули і перпендикулярно їй, тим ширший температурний інтервал мезофази.

Для розгляду ФП рідких кристалів зазвичай використовують теорію ФП Ландау, яка ґрунтується на припущенні про можливість опису стану за допомогою *параметра порядку*, та аналіз вільної енергії в околі ФП. Повний теоретичний опис переходу вимагає експериментального обчислення параметра порядку і термодинамічних характеристик рідкокристалічної речовини.

Параметр порядку не є однаковим для всіх типів мезофазного стану. Наприклад, для опису переходів з нематичної фази в ізотропну як параметр порядку використовують анізотропну частину тензора діамагнітної сприйнятливості, а для опису переходу з нематичної фази у смектичну (*A-фазу*) – *щільність розподілу молекул у смектичних шарах та відносне зміщення шарів*. Експериментальні методи визначення параметрів порядку досить складні й громіздкі.

Вимірювання термодинамічних параметрів рідких кристалів поблизу переходів здебільшого свідчить про те, що це переходи *першого роду*, які супроводжуються стрибком теплоємності й наявністю прихованої теплоти. З огляду на це для експериментального визначення температури переходів використовують метод диференціального термічного аналізу (ДТА), за якого прослідковують зміни теплоємності досліджуваного об'єкта зі зміною температури.

Детектування ФП у РК вимагає застосування високочутливих термодетекторів, оскільки виділена теплота за таких умов дуже мала – на порядок, а іноді й на два, менша за теплоту плавлення інших органічних речовин. Наприклад, перехід «нематична фаза \Rightarrow ізотропна рідина» супроводжується тепловим ефектом не більш як 4 Дж/м^3 , а перехід між «смектичними $A \Rightarrow C$ фазами» – $0,4 \text{ Дж/м}^3$. Варто врахувати, що для дослідження здебільшого можна взяти лише дуже невеликі кількості рідкокристалічних речовин.

Вимога високої чутливості детектування і строгої лінійності зміни температури вимірювального блока має виконуватися ще й тому, що для великої групи рідкокристалічних речовин характерна наявність декількох переходів у вузькому інтервалі температур. Слід зазначити, що температури ФП є найбільш чутливими параметрами до наявності домішок у рідкокристалічній речовині.

Узагальнення

1. Степені вільності атомних частинок у твердому тілі можна розділити на дві групи: для одних степенів вільності енергія взаємодії частинок $U_{\text{вз}}$ мала порівняно з енергією теплового руху kT , а для других – велика. Якщо $U_{\text{вз}} \ll kT$, то відповідні степені вільності поведуться як сукупність частинок «майже ідеального газу», і прийнятність урахування уявлень про квазічастинки є обґрунтованою. Якщо ж $U_{\text{вз}} \gg kT$, то відповідні степені вільності впорядковуються, але й цей рух можна описати введенням *квазічастинок*.

2. Складною для теорії є ситуація, коли енергія взаємодії $U_{\text{вз}} \sim kT$, що зазвичай відповідає ФП у твердому тілі. Майже в усіх речовинах поблизу

визначених температур фізичні властивості змінюються не плавно, а стрибкоподібно, що називають ФП, характерними прикладами якого є переходи «рідина–пара», «рідина–кристал» (кристалізація). Обидва переходи відносять до переходів I роду, за яких фази, розміщені ліворуч і праворуч від точки переходу, істотно відрізняються одна від одної, та одна фаза змінює другу тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб перехід відбувся, треба подолати потенціальний бар'єр, що розділяє ці фази, тому в околі ФП-Т можливі як переохолодження, так і перегрівання.

3. Фізика твердого тіла вивчає ФП усередині твердого агрегатного стану. Особливий інтерес становлять ФП, за яких кристал набуває нових властивостей, наприклад, спонтанного магнітного моменту в разі переходу з парамагнітного стану в феромагнітний. За певних умов під час переходу виникає спонтанний електричний момент (у сегнетоелектриках), здатність проводити струм без опору в надпровідному стані (надпровідники) тощо. Ці переходи належать до *переходів II роду*: в точці переходу (за температури $T = T_K$) одна з фаз зникає, а її замінює друга. У точці переходу фази не можна відрізнити, але якщо відійти з цієї точки, то відмінності між властивостями фаз поступово окреслюються. Так, у сегнетоелектричних кристалах зі зниженням температури *нижче* T_K з'являється спонтанний електричний момент, який за $T = T_K$ і вище від неї дорівнює нулю.

4. Поблизу точки ФП-II тверде тіло поводить себе так, що за допомогою уявлення, що ґрунтується на квазічастинках, не можна точно описати експериментальну ситуацію, оскільки зазвичай сильно взаємодійними вважають найближчі сусідні частинки кристала, а взаємодією віддалених можна знехтувати. Проте поблизу ФП, навпаки, взаємодія найближчих частинок немовби компенсує одна одну, і на цьому фоні взаємодія атомних частинок, що перебувають на далекій відстані одна від одної, стає домінуючою і має особливий характер: імовірність колективних рухів настільки ж велика, як й індивідуальних. Аномальне зростання ролі колективних рухів підтверджено під час експерименту: в кристалі за $T = T_K$ спостерігають максимум теплоємності, магнітна проникність феромагнетиків

і діелектрична проникність сегнетоелектриків прямують до нескінченності, прямує до нескінченності й провідність надпровідників.

5. У твердих тілах ФП можуть бути не лише ФП-II, але й близькі до ФП-I, і ФП-II характеризується тим, що енергія в точці переходу змінюється безперервно, температурного гістерезису немає, але похідні від енергетичних функцій змінюються стрибкоподібно. У разі ФП-I основні енергетичні властивості кристала змінюються стрибкоподібно, а в околі переходу спостерігають температурний гістерезис.

6. Мікроскопічні механізми ФП зумовлені різними електронними, пружними, полярними та іншими взаємодіями у кристалах. У діелектриках ФП часто зумовлений взаємодією електронної та фононної підсистем, тому поблизу переходу істотно змінюється як *фононний*, так і *електронний спектр*.

7. Макроскопічна теорія ФП ґрунтується на розкладанні у ряд за параметром порядку термодинамічного потенціалу, який характеризує енергію кристала. Як параметр порядку обирають найбільш важливу характеристику кристала, який змінюється у процесі переходу. Наприклад, у більшості сегнетоелектриків параметром порядку є спонтанна поляризованість, у сегнетоеластиках – механічна деформація, в упорядкованих магнетиках – намагніченість.

8. Окрім твердих кристалів, наявні й «перехідні» стани між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. Рідкокристалічним називають термодинамічно стійкий агрегатний стан, за якого речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей (характерну для твердих кристалів) і плинність (характерну для рідин). Завдяки такому незвичайному поєднанню властивостей РК широко застосовують у сучасній електроніці й інформаційній техніці, оскільки РК перебувають у стані ФП, «розмитого» у деякому інтервалі температур, тому вони дуже чутливі до керівних полів.

11. Проміжну рідкокристалічну фазу між звичайними кристалом і рідиною називають мезофазою, а основні види впорядкування молекул – нематичними (ниткоподібними), смектичними (площинними) і холестеричними (гвинтовими).

12. В околі ФП невеликі за інтенсивністю зовнішні впливи можуть значною мірою змінювати електричні, механічні та оптичні властивості твердих тіл, це явище широко використовують у техніці.

Контрольні запитання

1. Що називають фазою?
2. Наведіть приклади ФП зі зміною агрегатного стану.
3. Які основні особливості ФП-I?
4. Які основні особливості ФП-II?
5. Наведіть приклади параметрів порядку для ФП у кристалах.
6. Як реалізується теорія Ландау для опису сегнетоелектричних переходів II роду?
7. Як реалізується теорія Ландау для аналізу сегнетоелектричних переходів I роду?
8. Що називають морфотропними переходами на межі антисегнетоелектричної та сегнетоелектричної фаз? Де ці матеріали застосовують?
9. Опишіть розмитий фазовий перехід у релаксорах.
10. Опишіть фазові переходи з аномалією електронної електропровідності.
11. Опишіть фазові переходи з аномалією іонної електропровідності.
12. Чим зумовлений позисторний ефект у сегнетонапівпровідниках?
13. Класифікуйте рідкі кристали.

10. ЕЛЕКТРИЧНА МІЦНІСТЬ ДІЕЛЕКТРИКІВ

У *сильному* електричному полі у зв'язку з електроперенесенням зарядів у діелектрику можуть відбуватися *необоротні зміни* властивостей матеріалу – електричне старіння й пробій, що для твердих діелектриків супроводжуються руйнуванням. Пробій настає з досягненням деякого граничного поля, вище якого електрична міцність (яка характеризується малим і стаціонарним струмом) порушується. У разі пробію струм через діелектрик катастрофічно зростає, і крізь діелектрик проходить потужний електричний розряд (іскра або дуга). Коли електричне поле змінне і надвисокої частоти, висока провідність виникає як *плазма* (у газах) або завдяки локальному руйнуванню структури в конденсованих середовищах. Те саме стосується й *оптичного пробію* – лазерного руйнування прозорих діелектриків і напівпровідників, яке визначає гранично допустиму променеву потужність у лазерних пристроях.

10.1. Основні закономірності електричного пробію

Основний фізичний механізм першої стадії пробію (за якої втрачається електрична міцність) – *ударна іонізація електронами*, внаслідок якої концентрація носіїв заряду різко збільшується через виникнення в діелектрику електронних лавин. Таку форму пробію називають електронним пробієм, який характеризується малим часом розвитку передпробійних процесів, причому електрична міцність діелектрика майже не залежить від температури, частоти зміни електричного поля та властивостей навколишнього середовища. Електронна лавина ініціює *стример* (або «лідер») – плазмовий потік, який поширюється за допомогою процесів фотоелектричної іонізації. Якщо товщина діелектрика мала, то електронний пробій стає багатолавинним.

Розвиток пробію в часі зазвичай поділяють на дві стадії: втрату електричної міцності (стійкості) й руйнування діелектрика. Основну увагу в фізиці приділяють дослідженню першої стадії пробію, за якої рівноважна

стаціонарність електроперенесення зарядів порушується, і струм починає лавинно наростати. Аналіз першої стадії пробою ґрунтується на розрахунках *пробивної напруженості* $E_{\text{пр}}$ діелектрика й емпіричному визначенні пробивної напруги конкретних технічних конструкцій.

Теорія другої стадії електричного пробою (руйнування діелектриків) розвинена меншою мірою, оскільки в цьому разі особливо сильно відзначаються відмінності між фізико-хімічними властивостями. Характер другої стадії пробою залежить також і від властивостей джерела напруги: якщо потужність джерела велика, то в разі пробою виникає електрична дуга, а якщо мала – то пробій завершується іскровим розрядом істотно меншої руйнівної сили.

Характер другої стадії пробою залежить і від агрегатного стану речовини. *Гази* через деякий час після розряду цілком відновлюють свою електричну міцність (проте потужний розряд може пошкодити електроди і, порушивши однорідність електричного поля, побічно впливати на дослідження розрядного проміжку). Електрична міцність *рідинних діелектриків* після пробою також майже цілком відновлюється, а необоротні хімічні зміни відбуваються тільки внаслідок багаторазових повторень іскрового пробою (або в разі тривалого дугового пробою). Лише у *твердих діелектриках* друга стадія пробою зумовлює *необоротні зміни* навіть у разі малопотужного поодинокого розряду, оскільки у них після іскрового пробою залишається вузький проплавлений струмом канал з підвищеною провідністю (електрична дуга спричиняє значні руйнування твердого діелектрика і звуглювання органічних матеріалів).

Різні фізичні й фізико-хімічні механізми, що зумовлюють розвиток необоротних процесів, тобто старіння, пробій і механічне руйнування діелектриків, істотно різняться за часом. Якщо електрична міцність втрачається через швидкі електронні процеси (електронні лавини, вивільнення поляронів та ін.), то необоротні процеси розвиваються за близько 10^{-6} с, тоді як інші механізми спричиняють вихід з ладу діелектриків за набагато триваліший проміжок часу. Наприклад, електротепловий пробій розвивається за $10^2 \dots 10^3$ с, тобто набагато повільніше, ніж електронний. Відпо-

відно до цього механізму пробою кількість теплоти, що виділяється в діелектрику під впливом електричного поля за рахунок електропровідності й діелектричних втрат, перевищує обсяг тепловіддачі в навколишнє середовище. У результаті цього тепловий баланс у діелектрику порушується, що призводить до втрати теплової стійкості через зростання електропровідності діелектрика з підвищенням температури, а також до перегрівання і зрештою – до пробою.

Електрохімічні процеси, що спричиняють старіння перед пробоем, розвиваються ще повільніше, ніж теплові. Наприклад, у рідинних діелектриках під впливом електричного поля може відбуватися сегрегація домішок, що зумовлює утворення сторонніх «містків» між електродами та хімічне розкладання рідинного діелектрика з утворенням надвисокомолекулярних сполук і виділенням газів. У твердих діелектриках можливі різноманітні механізми електролізу, проростання металевих дендритів крізь діелектрик, різні електрохімічні процеси на поверхні та в об'ємі зразка (поблизу газових вкраплень – пор). Такі явища, які названо *електродеградацією*, призводять до значного зниження пробивної напруги і можуть бути кваліфіковані як *електрохімічний пробій*. Час, за який розвиваються електрохімічні процеси, оцінюють за різних умов інтервалом $10^3 \dots 10^8$ с.

Отже, час розвитку необоротних процесів вважають одним із важливих параметрів, за яким установлюють відмінності між певними механізмами електричного пробою. Приклад вольт-секундної характеристики для твердих діелектриків показано на рис. 10.1. Такі залежності отримують експериментально, визначивши пробивну напругу $U_{пр}$ (В). На досліджувані зразки подають «пилкоподібні» імпульси напруги, які перерива-

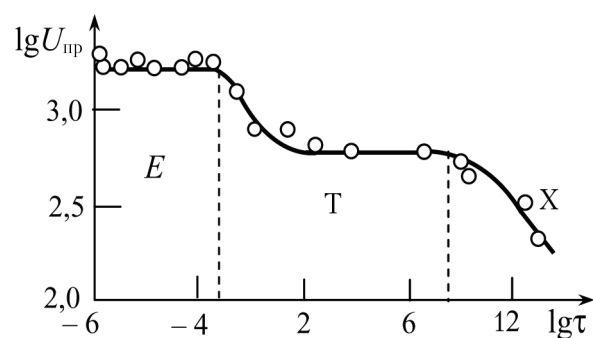


Рис. 10.1. Залежність пробивної напруги $U_{пр}$ від часу експозиції τ для тонких плівок алунду (Al_2O_3 , 70 мкм) за $T = 1800$ К; E – електронний пробій (середній час експозиції); X – електрохімічний пробій (великий час експозиції з вираженим старінням); T – тепловий пробій

ються пробоем діелектрика. Для отримання короткочасних пілкоподібних імпульсів використовують спеціальні високовольтні генератори імпульсної напруги.

Як бачимо з рис. 10.1, інтервали часу пробою сильно відрізняються для електронного, електротеплового й електрохімічного механізмів пробою, а електрична міцність діелектриків, максимальна у разі електронного пробою, на порядок нижча для електротеплового пробою і ще на два порядки менша для електродеградації.

У діелектриках, які перебувають у різних агрегатних станах, довжина вільного пробігу прискорюваних електронів різна, що впливає на електричну міцність. Справді, якщо в газах за нормальних умов у однорідному електричному полі пробивна напруга становить близько $3 \cdot 10^6$ В/м, то в рідинах у разі електронного пробою вона досягає вже 10^8 В/м, а у кристалах – до 10^9 В/м. Однак, окрім пробою електронним ударом, у діелектриках із різними агрегатними станами можливі й інші механізми електричного пробою. Порівняємо дані про середні значення пробивної напруги електричного поля в них.

Вид пробою	Значення, В/м
Пробій газів	
У неоднорідному полі.....	10^5
В однорідному полі.....	10^6
Пробій рідких діелектриків	
Домішковий.....	10^6
Власний.....	10^8
Пробій твердих діелектриків	
Електрохімічний.....	10^6
Електротепловий.....	10^7
Електронний.....	10^9
Пробій тонких плівок	
Електронний.....	$10^{10} \dots 10^{11}$

Час, протягом якого розвивається і відбувається *електронний* пробій, зазвичай нетривалий ($10^{-8} \dots 10^{-5}$ с). Великий діапазон значень цього часу

зумовлено не тільки особливостями діелектриків (газів, рідин, кристалів), але й різними умовами проведення експериментів – температурою, рівнем опромінення, товщиною зразків, значенням перенапруги. Залежність часу електронного пробую $\tau_{\text{ел}}$ від товщини діелектрика, показана на рис. 10.2, є типовою для діелектриків різних класів – від газів до кристалів. Як бачимо, механізми електронного пробую в тонких шарах і у разі малого розрядного проміжку істотно відрізняються.

Під час розвитку електронного пробую електричне поле прискорює електрони, а процес *ударної іонізації* починається тоді, коли електрони за рахунок поля набувають такої енергії, яка вища від енергетичної щільності (забороненої зони) кристала або дорівнює їй. Елементарні уявлення про ударну іонізацію такі: прискорювані полем електрони у разі непружних взаємодій з атомами діелектрика вивільняють вторинні електрони, які з валентної зони переходять у зону провідності. Зазвичай під час іонізації замість одного «швидкого» (вже прискореного електричним полем) електрона в зоні провідності з'являються два «повільні» електрони, які потім прискорюються полем і знову чинять іонізацію, породжуючи вже чотири електрони, і так далі, у результаті чого утворюється лавина з 2^n електронів, де n – кількість «ударних» іонізацій.

Поблизу деякої критичної довжини $\delta_{\text{кр}}$ час, необхідний на розвиток процесу пробую, стрибкоподібно змінюється на два порядки. За великих і малих значень δ залежність $\tau_{\text{ел}}$ від δ суттєво відрізняється, оскільки якщо товщина діелектрика мала, то електронний пробій зазвичай є *багатолавинним*, а якщо велика, то *однолавинним*.

Отже, пробій діелектриків становить надзвичайно складне фізичне явище, яке залежить від властивостей діелектриків – електричних, оптичних, теплових, механічних та хімічних. Механізми пробую істотно відрізняються.

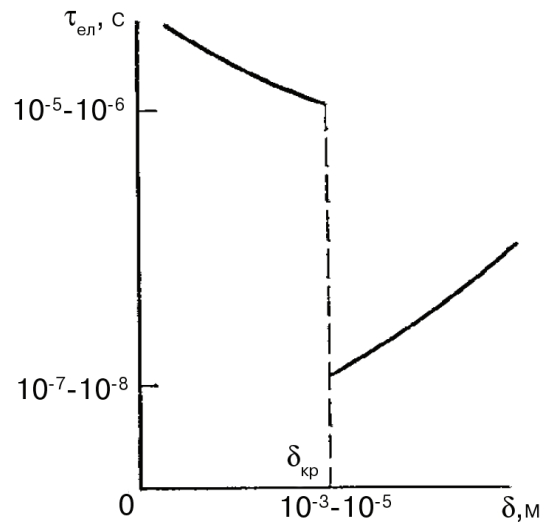


Рис. 10.2. Залежність часу розвитку електронного пробую $\tau_{\text{ел}}$ від товщини діелектрика δ

няються для газів, рідких і твердих діелектриків, тому потребують окремого вивчення.

10.2. Пробій газів

Гази мають хороші електроізоляційні властивості, але тільки у разі низької електричної напруги, коли їх провідність і діелектричні втрати настільки малі, що їх важко визначити під час експериментів. Однак у сильних електричних полях електропровідність газів стрімко зростає, що й призводить зрештою до їх електричного пробію за напруженості поля, набагато меншої порівняно з пробивною напругою рідких і твердих діелектриків.

Газ, який складається лише з нейтральних молекул або атомів, не має проводити електричний струм. Носії заряду (електрони та іони) з'являються в газах, як і в інших діелектриках, за рахунок різних процесів збуджень, що призводять до іонізації нейтральних молекул або атомів, яка відбувається не лише в об'ємі газу, але і на поверхні електродів. *Об'ємна іонізація* в газах може виникати за різних фотоелектричних, радіаційних або термічних механізмів. Поява електронів або іонів з *поверхні* металевого електрода, що межує з газом, зумовлена зазвичай фотоелектронною чи автоелектронною емісією. Отже, концентрація носіїв заряду в газах залежить від зовнішніх іонізаторів.

Припустімо, зовнішні іонізатори створюють в об'ємі газу N пар іонів за секунду. Наприклад, у повітрі за нормальних умов головним джерелом іонізації є космічне випромінювання, яке зазвичай створює $N \approx 4 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ пар іонів, тоді як загальна концентрація молекул становить близько $3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Позначивши через n концентрацію пар іонів у об'ємі газу, отримаємо $dn/dt = N$. У разі неперервного впливу іонізатора можна було б очікувати, що через деякий час фактично всі молекули газу стануть іонізованими, оскільки з розв'язку диференціального рівняння випливає, що концентрація пар іонів у газі має лінійно зростати із часом: $n(t) = Nt$.

Однак насправді цього не відбувається, оскільки зростання концентрації носіїв заряду обмежується процесами *рекомбінації*, тобто у разі

зіткнення позитивно і негативно заряджених частинок знову утворюються нейтральні молекули, причому ймовірність таких зіткнень зростає як квадрат концентрації ξn^2 , де ξ – коефіцієнт рекомбінації. З урахуванням рекомбінації диференціальне рівняння, що описує зміну із часом концентрації іонізованих частинок у газі, має такий вигляд: $dn/dt = N - \xi n^2$.

Середню (рівноважну) концентрацію носіїв заряду, яка у стані динамічної рівноваги залишається незмінною ($n = n_0$), можна обчислити, поклавши $dn/dt = 0$, звідки випливає, що $n_0 = N^{1/2} \xi^{-1/2}$, а також знайти середній час життя носіїв заряду – від моменту іонізації до їх рекомбінації: $\tau = 1/2 N^{-1/2} \xi^{-1/2}$. Для повітря за нормальних умов $n_0 \approx 10^9 \text{ м}^{-3}$ і $\tau = 100 \text{ с}$.

На підставі уявлень про генерацію і рекомбінацію носіїв заряду в газах пояснюють спостережувану під час експериментів залежність густини струму від напруженості електричного поля (рис. 10.3, а), виокремивши на ній кілька характерних ділянок.

У слабких електричних полях ($E < E_0$) виконується закон Ома, оскільки у бік електродів рухається лише невелика частина електронів та іонів, які виникають під впливом зовнішнього іонізатора. За цієї умови слабе поле майже не змінює рівноваги між процесами генерації та рекомбінації електронно-іонних пар в об'ємі газу. У повітрі в цій області залежності $j(E)$ провідність $\sigma \approx 10^{-13} \text{ См/м}$, а значення поля $E_{\text{л}} \approx 1 \text{ В/м}$.

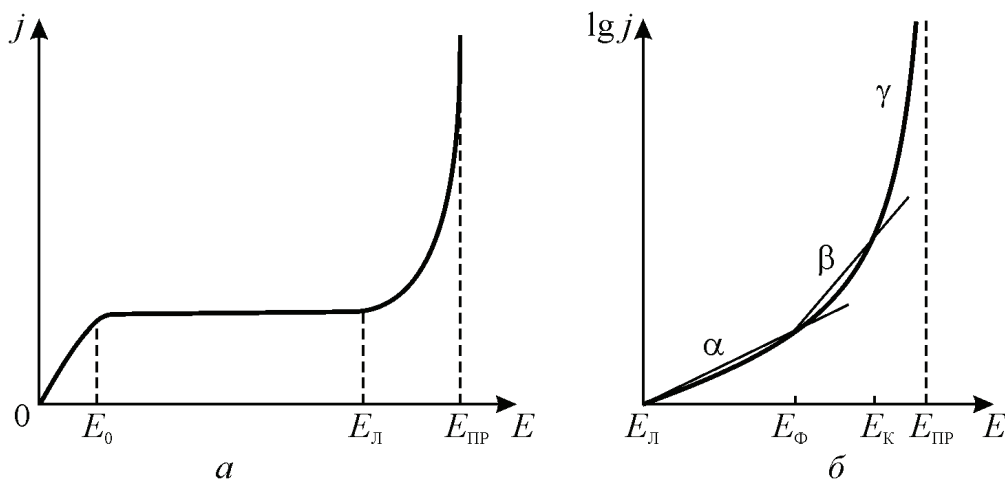


Рис. 10.3. Вольт-амперна характеристика газів:

а – залежність густини електричного струму від напруженості поля в газах;

б – внески α -, β - та γ -процесів у значення струму перед пробоем

У середніх полях ($E_0 < E < E_{\text{л}}$) закон Ома порушується, струм фактично не залежить від значення напруги, внаслідок чого виникає *насичення*, оскільки на електроди впливають майже всі носії заряду, концентрація яких визначається виключно потужністю зовнішнього іонізатора. Внаслідок цього питома провідність газів $\sigma = j/E$ знижується на багато порядків, тому що напруженість поля зростає, а струм залишається незмінним. У повітрі за нормальних умов $E_{\text{л}} \approx 10^6$ В/м, а питома провідність зменшується до 10^{-19} См/м завдяки електроізоляційним властивостям газів у широкому діапазоні значень електричних полів, які зазвичай використовують на практиці.

У сильних полях ($E_{\text{л}} < E < E_{\text{пр}}$) закон Ома також не виконується, але провідність газу вже не спадає, як на ділянці насичення, а стрімко зростає. Величиною $E_{\text{л}}$ позначено напруженість електричного поля, вище якої можливе утворення *електронних лавин* за рахунок ударної іонізації, тобто виникає новий і важливий механізм генерації носіїв заряду. Внаслідок лавинного зростання струму за певних умов виникає пробій, тобто у разі $E = E_{\text{пр}}$ струм $j \rightarrow \infty$.

Багатолавинна теорія пробою. Механізм зростання густини струму перед пробоем уперше запропонував Таунсенд. Як бачимо з рис. 10.3, різке зростання струму перед пробоем нагадує експоненту, тому для більш детального аналізу цього явища описувати залежність $j(E)$ доцільно у напівлогарифмічному масштабі (рис. 10.3, б), оскільки експериментально спостережувана залежність $\lg j(E)$ краще апроксимується не однією, а із сумою декількох експонент. Згідно з теорією Таунсенда це означає, що механізм пробою газів, окрім електронного удару, охоплює й інші процеси. Розглянемо три процеси, що послідовно виникають у міру зростання напруженості поля.

1. В області полів $E_{\text{л}} < E < E_{\text{ф}}$ (рис. 10.3, б) експоненціальне зростання струму зумовлене α -процесами, тобто ударною іонізацією електронами. Щоб знайти вплив цих процесів на підвищення густини струму, треба розглянути процеси у газовому розрядному проміжку між анодом і катодом (рис. 10.4) з урахуванням того, що електричне поле є однорідним і процеси

електронної емісії з катода переважають (для спрощення розрахунку об'ємними процесами зовнішньої іонізації можна знехтувати).

Вважають, що з катода спочатку виходить n_0 електронів, що й породжують першу лавину. За рахунок ударної іонізації в об'ємі газу кількість електронів у міру наближення лавини до катода має зростати. До перетину в розрядному проміжку, розміщеному на відстані x від катода, надходить n електронів, а на відстані $x + dx$ ця кількість збільшується до $n + dn$. Приріст кількості електронів dn на елементарному відрізку dx обчислюють за диференціальним рівнянням $dn = \alpha n dx$, де α – коефіцієнт ударної іонізації (перший коефіцієнт Таунсенда). З розв'язку цього рівняння за граничних умов $x = 0$, $n = n_0$ і з урахуванням загальної протяжності δ розрядного проміжку отримаємо формулу для густини струму:

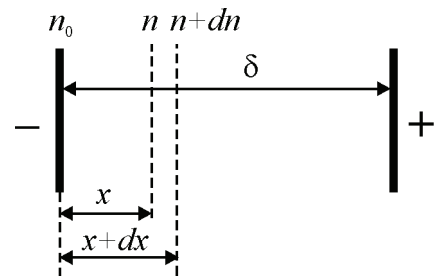


Рис. 10.4. Внесок α -процесів

$$j = j_0 \exp(\alpha \delta), \quad (10.1)$$

де j_0 – густина струму насичення (до ударної іонізації). Коефіцієнт α майже лінійно залежить від напруженості електричного поля, тому формула (10.1) відповідає експоненціальному зростанню струму під час ударної іонізації на *першій* ділянці залежності $\lg j(E)$.

2. На ділянці $E_\phi < E < E_k$ (рис. 10.3, б) тільки α -процеси не можуть зумовити подальшого зростання струму перед пробоем, тому Таунсенд ввів ще один механізм підвищення концентрації носіїв заряду в газі – за рахунок β -процесів. За первісною ідеєю Таунсенда другий коефіцієнт β враховував *можливість іонізації* у разі зіткнення позитивних іонів з молекулами. Однак натеper під β -процесами розуміють переважно *фотоіонізацію в об'ємі* газу. Високоенергетичні фотони виникають унаслідок рекомбінації електронів та іонів, після якої збуджена молекула (або атом) переходить в основний стан і випромінює квант світла. Значення напруженості поля, починаючи з якої механізм фотоіонізації стає істотним для підвищення концентрації носіїв заряду, позначено на рис. 10.3, б через E_ϕ .

3. На ділянці $E_k < E < E_{пр}$ (перед пробоем) подальше зростання струму зі збільшенням напруги Таунсенд пояснює, вводючи третій коефіцієнт, що враховує *γ-процеси на катоді*, саме тому напруженість поля, починаючи з якої потрібно враховувати *γ-процеси*, позначено на рис. 10.3, б через E_k .

Найбільш вірогідним механізмом, відповідальним за ці процеси, на тепер вважають *фотоелектронну емісію* з катода, на відміну від Таунсенда, котрий ураховував тільки вибивання з катода вторинних електронів унаслідок іонного бомбардування, яке зумовлює «розгойдування» електронних лавин, а отже, *критичне* зростання струму ($j \rightarrow \infty$), коли напруга сягає $E = E_{пр}$. Саме критичне зростання струму і є найважливішою властивістю у теорії багатолавинного пробоя Таунсенда.

Розглянемо як наростають електронні лавини в розрядному проміжку за участю α - і γ -процесів (для спрощення β -процесами знехтуємо). Першу лавину створюють n_0 початкових електронів, що виходять із катода, у результаті чого, як показано на рис. 10.5, на анод надходить уже $n_0 e^{\alpha\delta}$ електронів, а в розрядному проміжку генерується $n_0(e^{\alpha\delta} - 1)$ позитивних іонів, які рухаються з прискоренням до катода і вибивають з нього $\gamma n_0(e^{\alpha\delta} - 1)$ вторинних електронів, які утворюють вторинну лавину. Коефіцієнт γ характеризує ефективність іонного бомбардування.

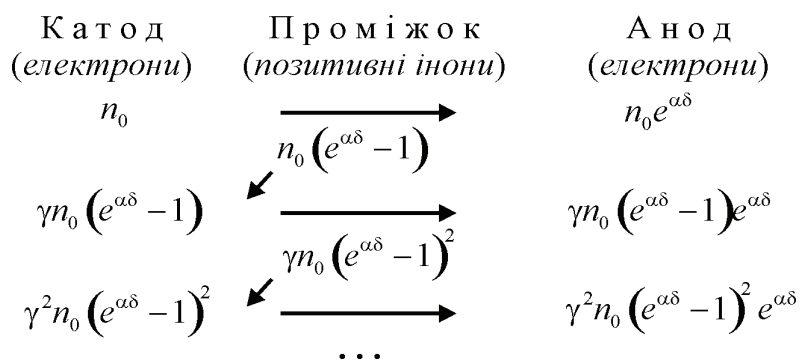


Рис. 10.5. Підсилювання електронних лавин у розрядному проміжку

Аналогічно утворюються й наступні лавини, причому кожна з них містить кількість електронів, яка змінюється за геометричною прогресією зі знаменником $\gamma n_0(e^{\alpha\delta} - 1)$, який називають *іонізаційним наростанням*, залежно від значення якого електронні лавини можуть загасати або зростати.

Загальний струм, що проходить через розрядний проміжок, розраховують за сумою членів геометричної прогресії, які визначають за першим членом і знаменником прогресії:

$$j = \frac{j_0 e^{\alpha \delta}}{1 - \gamma n_0 (e^{\alpha \delta} - 1)}. \quad (10.2)$$

Особливістю пробою є не тільки лавинне зростання струму з підвищенням електричної напруги, але і *стрибкоподібний* характер залежності $j(E)$ за значенням $E = E_{\text{пр}}$ (струм прямує до нескінченності). Від напруженості поля залежать коефіцієнти α і γ , які зростають, а отже, і струм зростає експоненціально, але процес залишається стаціонарним та оберненим. Лише за умови $\gamma n_0 (e^{\alpha \delta} - 1) \rightarrow 1$ стаціонарність і оборотність залежності $j(E)$ порушується, тобто виникає пробій. У формулі (10.2) у знаменнику є *різниця*, що й дозволяє математично моделювати пробій $j \rightarrow \infty$, за умови, якщо іонізаційне наростання досягає одиниці та знаменник дорівнює нулю.

За допомогою теорії Таунсенда можна пояснити основні експериментальні залежності, які виникають під час газового розряду (у процесі проходження струму через газ) і пробою газів за умови малого значення розрядного проміжку δ і (або) низького тиску газу. Криву Пашена, що відображає залежність пробивної напруги $U_{\text{пр}}$ від параметра $p\delta$, зображено на рис. 10.6. За великих і малих значень $p\delta$ характер залежності $U_{\text{пр}}(p\delta)$ протилежний; ці ділянки розділені пологим мінімумом $U_{\text{пр}}$, різним за значенням для кожного газу (для повітря за нормальних умов $U_{\text{пр min}} = 330$ В).

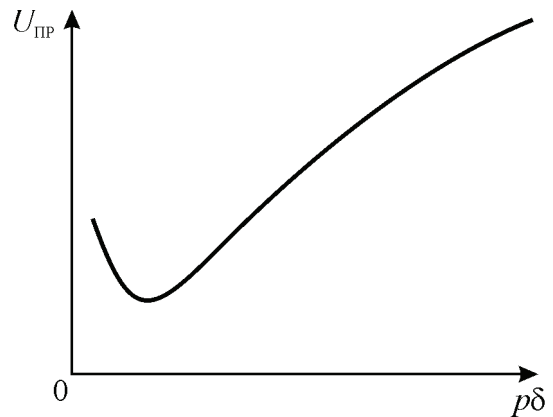


Рис. 10.6. Крива Пашена

Нижче від мінімального значення напруга $U_{\text{пр}}$ зростає зі зменшенням δ або p , оскільки створення досить потужної для пробою електронної лавини утруднено малою кількістю зіткнень електронів з молекулами газу, що обумовлено малою протяжністю розрядного проміжку (в разі ма-

лих δ) або розрідженістю газу (за малого значення p). Саме умова малих $p\delta$ відповідає застосовності теорії Таунсенда.

Вище від мінімуму залежності $U_{пр}(p\delta)$ (рис. 10.6) зростає пробивна напруга зі збільшенням δ або p через зниження пробивної напруженості або зменшення довжини вільного пробігу електронів, коли електрони між зіткненнями не встигають набути від електричного поля енергії, достатньої для того, щоб спричинити ударну іонізацію. У разі великих значень $p\delta$ пробій у газах має не багатолавинний (таунсендівський) характер, а однолавінний.

Якщо у разі малих $p\delta$ час пробою газів досить великий ($10^{-5} \dots 10^{-4}$ с) і ще більше зростає зі зменшенням значення δ (див. рис. 10.2, ліворуч від $\delta_{кр}$), то за великих $p\delta$, навпаки, він стає на два порядки меншим і зі зменшенням δ знижується (див. рис. 10.2, праворуч від $\delta_{кр}$). Область малих $p\delta$ (область застосовності теорії Таунсенда) характеризується багатолавинним пробоем і значним часом, необхідним на «розхитування» електронних лавин, тоді як ділянка великих $p\delta$ – однолавінним пробоем, час якого істотно менший, але поступово збільшується зі збільшенням відстані між електродами. У повітрі в умовах атмосферного тиску в разі однорідного електричного поля характер пробою (від багатолавинного у малих розрядних проміжках до однолавінного у великих) змінюється, коли $\delta_{кр} \approx 10^{-3}$ м.

Однолавінна теорія пробою (стрімерного), крім малого часу розвитку цього процесу, пояснює також інші особливості пробою газів у разі великих $p\delta$, що спостерігають під час експерименту: створення вузького каналу пробою, який збільшується від анода до катода (а не навпаки), світіння газу перед пробоем, характер пробою в неоднорідному електричному полі, залежність пробивної напруги від довжини розрядного проміжку та ін. Теорію стрімерного пробою розвинули Г. Ретер, Л. Льоб і Дж. Мік.

Стрімером називають потік позитивного об'ємного заряду, що виникає і рухається в газах під дією електричного поля, порушуючи однорідність поля, втягуючи в себе електрони та поширюючись за рахунок процесів фотоіонізації.

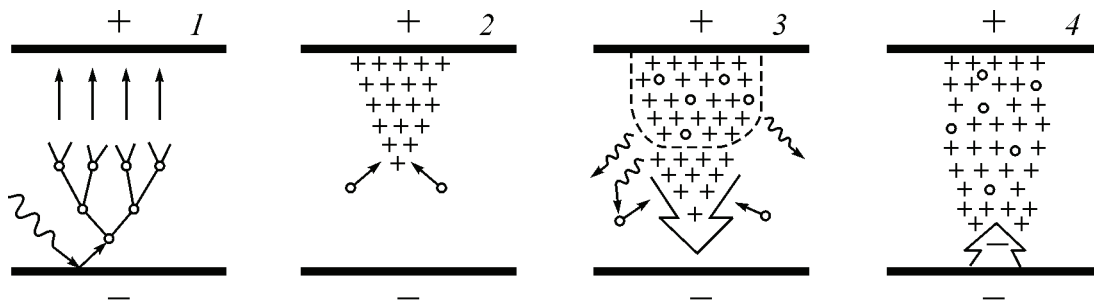


Рис. 10.7. Механізм стримерного пробою:
 o – електрон; + – позитивний іон; \rightsquigarrow – фотон

Виникнення і поширення стримера в розрядному проміжку пояснимо за допомогою рис. 10.7, що становить неначе серію чотирьох моментальних фотографій одного й того самого розрядного проміжку, зроблених через малі інтервали часу.

Розрізняють такі стадії стримерного пробою:

1. За рахунок зовнішнього іонізатора (наприклад, у разі фотоemisії з катода) у проміжку катод–анод з'явився електрон, який і породжує початкову електронну лавину, яка поширюється до анода зі швидкістю близько 10^6 м/с.

2. Швидкі електрони, що рухалися під впливом сильного електричного поля на анод, залишили після себе хмарку досить малорухомих позитивних іонів (маса яких порівняно з електронами дуже велика), яка, як слід лавини, має вигляд вістря і є голчастим продовженням анода. Тому поблизу цього вістря напруженість електричного поля підвищена й електрони, які виникають у розрядному проміжку з певних причин, з великим прискоренням притягуються вістрям.

3. Електрони влітають у ділянку позитивного об'ємного заряду поблизу вістря, рекомбінують із деякими іонами, що породжує фотовипромінювання, особливо інтенсивне поблизу голівки стримера. Це випромінювання призводить до *вторинної фотоіонізації*, за рахунок якої народжуються нові електронні лавини. Стример переміщується від анода до катода, а фотоелектрони, що втягуються в область позитивного заряду, утворюють разом з позитивними іонами електропровідну плазму. Швидкість поширення стримера становить 10^6 м/с.

4. Стример, що зростає від анода, досягає катода, внаслідок чого плазмовий канал замикає розрядний проміжок, у результаті чого від катода поширюється потужна хвиля електронного струму, яка виникає в розрядному проміжку як іскра (у разі малої потужності джерела напруги), або загоряється електрична дуга (якщо потужність джерела напруги достатньо велика, щоб підтримувати випаровування катода і потужний дуговий розряд). Швидкість руху іскри наближено дорівнює 10^7 м/с.

Значення пробивної напруги, яка характеризує стримерний пробій, розраховують за умови самопоширення стримера і стійкості до іонізації атомів чи молекул газу. Коли поле невелике, стример не може поширюватися, тому утворюються лише хмарки позитивних іонів (унаслідок випадкових електронних лавин), які швидко розсмоктуються за рахунок дифузії в газах. Найважливішою умовою існування і поширення стримера є *підтримка процесу фотоіонізації* в об'ємі газу. Якщо електрична напруженість стає досить високою для таких процесів, то виникає однолавінний електричний пробій.

Час, що характеризує розвиток такого однолавінного пробою, також залежить від процесів фотоіонізації (цей час на два порядки менший, ніж у разі таунсендівського пробою). Дійсно, часовий інтервал розвитку однолавінного пробою легкими електронами (близько 10^{-6} с) ніяк не може відповідати руху в розрядному проміжку повільних і важких позитивних іонів. Натомість швидкість поширення фотонів (швидкість світла) відповідає значно меншому часовому інтервалу (близько 10^{-10} с), що не узгоджується з експериментом. Насправді час стримерного пробою (близько 10^{-8} с) визначають процеси іонізації та рекомбінації, тобто це час життя збудженої молекули до випромінювання світлових квантів, від якого залежить швидкість поширення однолавінного пробою.

Основні закономірності пробою газів було розглянуто лише як частини фізики газового розряду в однорідних електричних полях, тоді як особливості газового пробою в неоднорідних електричних полях зазвичай розглядають у техніці високої напруги. Високочастотний пробій газів також має свої особливості й важливий для техніки НВЧ. У разі НВЧ-пробою елек-

трони, прискорювані сильним і швидкозмінним (частота $10^8 \dots 10^{10}$ Гц) електричним полем, не йдуть на електроди, а коливаються в області розряду, породжуючи плазму та світіння.

Вважають, що і явище кульової блискавки зумовлено надвисокочастотними процесами в розрядній плазмі. Отже, до газового пробою належать і явища атмосферної електрики, зокрема блискавка становить дуже довгу електричну іскру, зародження якої також починається зі стримера. Він поширюється сходинками завдовжки кілька метрів, які швидко з'являються одна за одною. Оскільки рух стримера в цьому разі є переривчастим, то його середня швидкість менша, ніж в однорідному полі, тобто дорівнює близько 10^5 м/с. Стример готує електропровідний канал, яким потім зі швидкістю до 10^8 м/с поширюватиметься потужна іскра (сила струму якої сягає сотень амперів). Діаметр розрядного каналу блискавки за рахунок нагрівання моментально розширюється до 0,1...0,2 м, а різке підвищення тиску в цьому каналі створює ударну хвилю (грім).

Отже, у стримерній теорії задовільно пояснено основні закономірності однолавиного пробою в газах, а за допомогою основних ідей механізму стримерного пробою – електронний пробій рідких і твердих діелектриків.

Оптичний пробій – перехід речовини у стан плазми в результаті інтенсивної іонізації під дією електромагнітного поля оптичної частоти, коли оптичні розряди ініціюються потужним лазерним випромінюванням. Для спостереження цього ефекту в повітрі необхідна інтенсивність світла близько 10^{11} Вт/см², що відповідає полю $E \approx 6 \cdot 10^8$ В/м. (Для порівняння, НВЧ-пробій атмосферного повітря відбувається у полі $E \approx 10^6$ В/м.) Варто зауважити, що граничне поле, за якого виникає оптичний пробій, залежить від багатьох факторів: роду газу, його тиску, частоти використовуваного світла, розміру фокусної плями, тривалості імпульсу, а також розподілу інтенсивності перерізом.

Уперше оптичний пробій спостерігали в повітрі на кристалі рубіна під дією випромінювання потужного імпульсного лазера. Під час пробою у фокусі лінзи виникала іскра, потім яскравий спалах, що супроводжувався сильним звуком.

Можливі два механізми оптичного пробою. Перший механізм не відрізняється за природою від пробою газів у полях не дуже великих частот (зокрема НВЧ-діапазон). Перші (запалювальні) електрони, що з'являються з певних причин, поглинаючи фотони, набувають енергії. Накопичивши енергію, достатню для іонізації, електрони іонізують атоми – розвивається лавина. У сильних полях такий процес здійснюється досить швидко і в газі виникає пробій.

Другий механізм виникнення оптичного пробою має суто квантову природу. Електрони відриваються від атомів у результаті багатоквантового фотоефекту, тобто у разі одночасного поглинання декількох фотонів. Натомість одноквантовий фотоефект у разі частот видимого діапазону неможливий, оскільки потенціали іонізації атомів у кілька разів перевищують енергію кванта. Наприклад, енергія фотона рубінового лазера дорівнює 1,8 еВ, а іонізаційний потенціал аргону – 16 еВ, тобто для відривання електрона потрібно дев'ять фотонів. Швидкість багатифотонних процесів стрімко підвищується у разі збільшення густини потоку фотонів, однак за тиску, наприклад атмосферного, більш імовірною є лавинна іонізація, а багатифотонні процеси лише спричиняють появу початкових електронів.

10.3. Електричний пробій рідких діелектриків

У рідких діелектриках у сильних електричних полях фактично немає насичення на характеристиці $j(E)$, а, починаючи з деякого значення підвищеної напруженості поля, відбувається відхилення від закону Ома (рис. 10.8, крива 1), причому струм експоненціально зростає, поки не виникне електричний пробій. Різні механізми, що приводять до зростання струму в сильних полях, розглянуто в розд. 9.

Тільки дуже ретельне очищення рідкого діелектрика, у процесі якого застосовується багаторазова перегонка й електроочистка, дозволяє за певних умов спостерігати перед пробоєм невелику область насичення в залежності $j(E)$ (крива 2 на рис. 10.8, а). Для порівняння слід зазначити, що в газах, де роль зовнішнього іонізатора для створення певної концентрації

носіїв заряду є визначальною, наявна дуже протяжна ділянка насичення на характеристиці $j(E)$ (див. рис. 10.3, *a*).

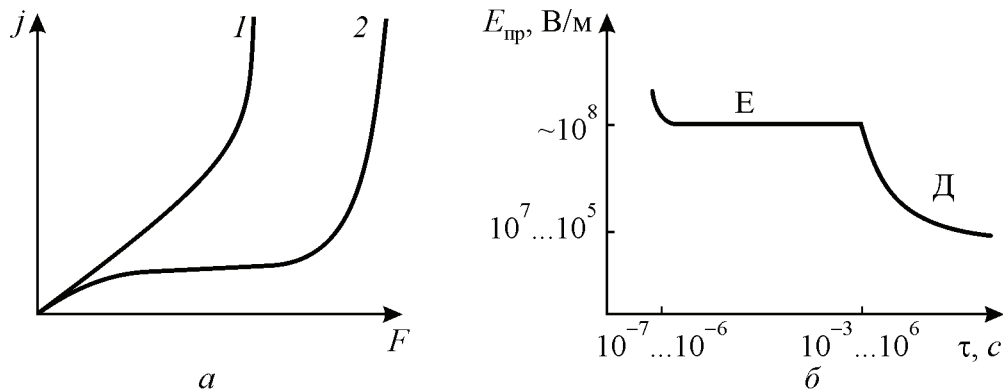


Рис. 10.8. Пробій рідких діелектриків:

a – залежність густини електричного струму від напруженості поля у домішкових (1) і гранично чистих (2) рідких діелектриках;

б – вольт-секундна характеристика пробою рідкого діелектрика;

Е – область електронного пробою; Д – область домішкового пробою

Установлено, що на електричні властивості рідини значною мірою впливають різні домішки: *розчини* і *рідкі суспензії*, *колоїдні й тверді частинки*, а також *розчинений газ*. У зв'язку з цим неможливо точно вказати значення електропровідності або діелектричних втрат для певного рідкого діелектрика, оскільки ці параметри змінюються від наявності в рідині навіть малої концентрації важко контрольованих домішок.

Із цих самих причин у рідких діелектриках, окрім електронного механізму пробою (спричиненого *ударною іонізацією електронами* й утворенням електронних лавин), можливі й інші механізми пробою, зумовлені наявністю домішок, які істотно (на порядок і більше) знижують значення пробивної напруженості порівняно з напруженістю електронного пробою.

Механізми пробою рідких діелектриків можна розрізняти експериментальними методами. Крім ретельного очищення рідини, яке дає змогу вилучити всі домішкові механізми пробою та отримати дані саме про *електронну міцність* рідини, можна використовувати і метод вольт-секундних характеристик (див. рис. 10.1), беручи до уваги, що тільки електронний

пробій розвивається майже безінерційно, а решта механізмів вимагають для свого розвитку певного часу.

Типову вольт-секундну характеристику для технічно чистого рідкого діелектрика зображено на рис. 10.8, б. У разі малих експозицій, так само як і у ретельно очищеній електроізоляційній рідині, пробій має електронний характер, тоді значення пробивної напруги досягає близько 10^8 В/м. У разі використання позолочених електродів для трансформаторного масла, наприклад, $E_{пр} = 1,6 \cdot 10^7$ В/м, для рідкої вуглекислоти CO_2 $E_{пр} = 4 \cdot 10^7$ В/м, для рідкого азоту $E_{пр} = 1,2 \cdot 10^7$ В/м, для води $E_{пр} = 0,7 \cdot 10^7$ В/м. Ці значення пробивної напруги вважають фізичними сталими для певного рідкого діелектрика (з урахуванням матеріалу електродів).

У разі великих експозицій (рис. 10.8, б) для технічно чистих рідких діелектриків значення пробивної напруги розрізняють у широких межах ($10^6 \dots 10^5$ В/м), що зумовлено залежністю $E_{пр}$ від хімічного складу і концентрації домішок, а також умовами проведення випробувань та іншими випадковими факторами. У рідких діелектриках у разі досить тривалого часу випробування можуть розвиватися як явища, близькі до теплового пробою (див. підрозд. 10.5), так і різні електрохімічні процеси, споріднені старінню («хімічному пробою» X на рис. 10.1), але водночас може відбуватися і низка електрофізичних процесів, притаманних саме для електроізолювальної рідини.

Електронний пробій у рідинах мало вивчено експериментально: даних з дослідження цього явища є небагато, проте встановлено, що формування каналу пробою і стадія втрати електричної міцності тривають менше 10^{-6} с (див. підрозд. 10.2 та рис. 10.2), що свідчить про однолавінний характер електронного пробою. Вважають, що початкові електрони, які утворюють лавину, інжектують в рідкий діелектрик із катода. Справді, під час дослідження пробою рідких діелектриків з катодами із різних металів відбувалася кореляція між роботою виходу електрона і пробивною напругою.

Внаслідок високої (порівняно з газом) густини рідини *довжина вільного пробігу* електронів, які створюють ударну іонізацію, істотно менша, що природно зумовлює значно вищу (на два порядки за значенням) про-

бивну напругу ізолювальної рідини за нормальних умов. Однолавінний електронний пробій у рідких діелектриках розвивається у вигляді *дискретних «стрибків» лідера* (так називають стримерне утворення в рідинах). Установлено, що східчасті переміщення лідера супроводжуються короткими спалахами світла, які йдуть один за одним. Це свідчить про важливу роль процесів *фотоіонізації* в об'ємі рідини перед пробоем. Швидкість поширення каналу пробоею від анода до катода оцінюють з експериментів значенням близько 10^5 м/с. Однак варто зауважити, що, незважаючи на низку встановлених фактів і ймовірних припущень про механізми пробоею, однозначної теорії електронного пробоею рідких діелектриків не розроблено.

Домішковий пробій у рідких діелектриках формується за порівняно великий проміжок часу ($10^{-2} \dots 10^4$ с) і описується різними фізичними процесами. Розглянемо найбільш імовірні й підтверджені експериментально механізми зниження електричної міцності $U_{пр}$ під час технічної експлуатації рідких діелектриків.

У разі тривалої експлуатації апаратури, в якій застосовуються рідкі діелектрики (наприклад, високовольтні охолоджувальні установки та пристрої), важко уникнути *забруднення* рідкого діелектрика твердими домішками та його *зволоження* атмосферною вологою. Ці домішки значно знижують електричну міцність і тим самим підвищують необхідні коефіцієнти «запасу електричної міцності», які доводиться враховувати під час розрахунків електроізоляційних конструкцій.

Наприклад, на рис. 10.9 показано вплив домішки води на електричну міцність трансформаторної олії (яку широко застосовують в електротехніці). Навіть дуже мала домішка води (близько 0,01 %) істотно знижує $E_{пр}$, при цьому вода особливо шкідлива не в розчиненому вигляді, а як емульсія (у вигляді маленьких краплинок), що підтверджує температурна залежність $E_{пр}$ трансформаторної олії, яка містить домішку води (рис. 10.9, а).

Під час нагрівання $E_{пр}(T)$ спочатку зростає, оскільки вода частково переходить з емульгованого стану в розчин, і лише в ділянці більш високих температур починаються інші процеси (наприклад, випаровування води), коли $E_{пр}$ вище 70°C знижується з підвищенням температури (рис. 10.9, б).

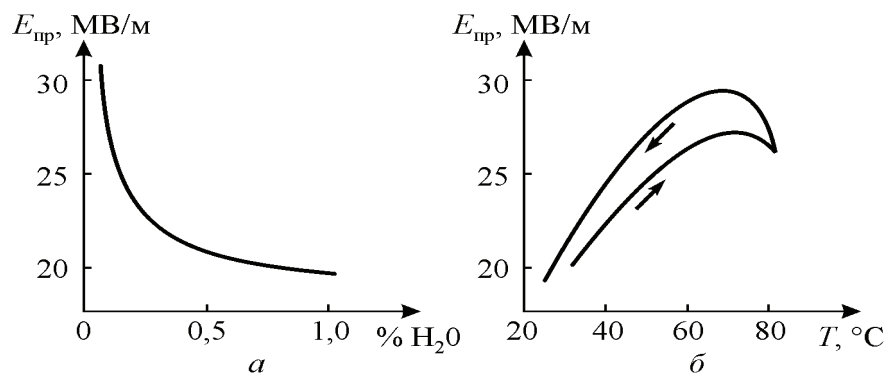


Рис 10.9. Залежність пробивної напруги зволоженої трансформаторної олії від процентного вмісту води (а); від температури (б)

Механізм пробою рідких діелектриків, які містять тверді або рідкі домішки, запропонував А. Гемант, експериментально показавши, що тверді домішки під впливом електричного поля *поляризуються*, притягуються одна до одної та утворюють «містки», що закорочують електроди і якими проходить електричних розряд.

Краплинки полярної рідини (води, у якої $\epsilon = 80$), що містяться в неполярному електроізолювальному діелектрику з малою проникністю ($\epsilon \approx 2$), у

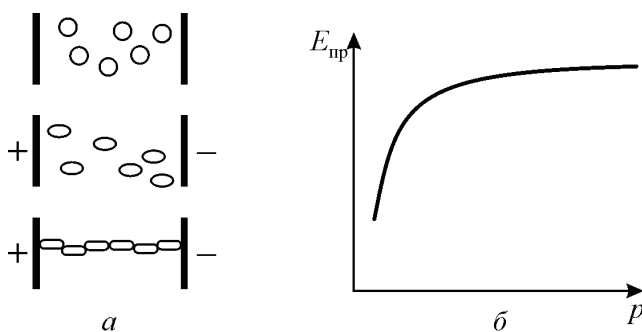


Рис. 10.10. Механізм пробою рідких діелектриків за теорією Геманта:
а – деформація сферичної краплинки води в сильному електричному полі й створення містка між електродами;
б – залежність $E_{пр}$ рідини, що утримує розчинений газ, від тиску

сильному електричному полі втрачають сферичну форму (зумовлену поверхневим натягом) і витягуються в еліпсоїди (рис. 10.10, а). Потім ці еліпсоїди з'єднуються, утворюючи місток між електродами, який і визначає канал електричного пробою. Пробивну напруженість розраховують з умови конкуренції сил поверхневого натягу, які утримують сферичну форму водяної краплинки, і кулонівської

сили, що спричиняє еліпсоподібну деформацію краплинки.

Навіть у разі ретельного очищення рідкого діелектрика від твердих і рідких домішок істотно знизити пробивну напруженість (порівняно зі зна-

ченням $E_{\text{пр}}$, зумовленим електронним пробоем) може *розчинений у рідині газ*. Експериментально це підтверджується підвищенням пробивної напруги електроізолювальної рідини зі зростанням тиску (рис. 10.10, б).

Відомо, що рідина в діапазоні звичайних тисків фактично нестиска. Зростання тиску *підвищує розчинність газу* в рідині та ускладнює утворення газових бульбашок, тому й підвищується $E_{\text{пр}}(p)$. Газові бульбашки виділяються переважно на межі «електрод–рідина», оскільки саме у цій площині енергія для утворення зародка нової (газової) фази знижена, але вони можуть з'являтися і в об'ємі рідини.

Механізм пробою в цьому разі подібний до описаного механізму деформації водяної краплинки: під впливом електричної напруги газові бульбашки деформуються в еліпсоїди, які зливаються, утворюючи *газовий місток* між електродами. Оскільки пробивна напруга газу набагато менша, ніж рідини, то електричний пробій відбувається на газовому містку, знижуючи тим самим електричну напруженість пробою рідини, що містить розчинений газ. Пробивну напругу розраховують за умовою стійкості сферичної форми газової бульбашки, якій електричне поле прагне надати вигляду еліпсоїда.

Можливі й інші, більш складні механізми зростання газових бульбашок у рідині, які знижують її пробивну напругу. Наприклад, тепловий механізм передбачає, що на межі поділу «рідина–газ» поблизу стінки газової бульбашки в сильному полі за рахунок різкої неоднорідності електричного поля підвищується локальна температура і закипає рідина. Внаслідок цього об'єм газових бульбашок збільшується, а ймовірність утворення газових містків підвищується.

Інший механізм, за яким розглядають пробій у рідині у зв'язку зі зростанням газових бульбашок, є *електрохімічним*: вважають, що іонізація в газовій бульбашці, в якій і діелектрична проникність ($\epsilon = 1$), й електропровідність ($\sigma \approx 10^{-20}$ См/м) менші, ніж у навколишній рідині, призводить до хімічного розкладання останньої. Оскільки електроізоляційна рідина за хімічним складом найчастіше становить ненасичені вуглеводи, то у разі такого процесу *вольталізації* виділяється водень, а також підвищується

в'язкість і молекулярна вага рідини. Водень збільшує кількість газових бульбашок та їх об'єм.

На поверхні поділу двох діелектриків, що мають різні значення діелектричної проникності, в електричному полі виникає механічна сила, яка незалежно від напрямку електричного нуля спрямована по нормалі до поверхні поділу діелектриків і діє в бік того діелектрика, в якого діелектрична проникність менша. Для кулі з діелектричною проникністю $\epsilon_{\text{дом}}$, внесеного у діелектрик із діелектричною проникністю ϵ , напрямок сили такий, що, якщо $\epsilon_{\text{дом}} > \epsilon$, то куля прагне переміститися туди, де напруженість поля більша; якщо $\epsilon_{\text{дом}} < \epsilon$, то куля прагне переміститися туди, де напруженість поля менша.

З огляду на це крапля води ($\epsilon_{\text{дом}} \approx 80$) в електроізоляційній олії ($\epsilon \approx 2$) втягуватиметься в ділянку з більш високою напруженістю поля, а бульбашка повітря ($\epsilon_{\text{дом}} \approx 1$), навпаки, виштовхуватиметься з ділянки більш високої напруженості. Однак у сильному електричному полі в електроізоляційній олії бульбашки повітря іонізуються, їх діелектрична проникність (як і питома провідність) зростає і вже значно перевищує ϵ олії. Отже, за певних умов бульбашки повітря в олії можуть втягуватися в ділянки з більш високим значенням поля, а бульбашки газу мігрують, що сприяє розвитку пробою олії.

10.4. Електронний пробій кристалів

Експериментальні дослідження електричної міцності твердих діелектриків утруднено необоротністю явищ пробою в цих речовинах, оскільки, на відміну від газів і рідин, для кожного випробування необхідно готувати новий зразок через виникнення у процесі пробою механічного або термічного руйнування твердого діелектрика. Крім того, під час дослідження пробою кристалів треба враховувати, що поверхня твердого діелектрика межує з газом або рідиною, електрична міцність яких набагато поступається $E_{\text{пр}}$ твердого діелектрика. Щоб запобігти *поверхневому пробою* (перекриттю) досліджуваних зразків, їм потрібно надати такої геометричної

форми, за якої максимально подовжувався би шлях можливого розряду поверхнею (рис. 10.11).

Крім того, щоб дослідити саме електронний пробій, необхідно виключити можливість розігрівання діелектрика в сильному електричному полі й виникнення електрохімічних процесів, які призводять до старіння. Слід зазначити також, що *статистична обробка*

експериментальних даних вимагає дослідження великої кількості зразків, щоб зробити правильний висновок із випробувань, оскільки пробій має випадковий і локальний характер.

У зв'язку з тим, що кожне наукове дослідження з пробою твердих діелектриків є досить трудомістким, електронний пробій вивчають здебільшого в монокристалах, коли можна звести до мінімуму додаткові ускладнювальні фактори, зумовлені неоднорідною структурою самих зразків. Проте цей вид електричного пробою вважають найважливішим механізмом втрати електричної міцності й у інших твердих діелектриках – полікристалах і твердоаморфних речовинах. Особливо важливе значення електронний пробій має для тонких діелектричних шарів, які широко використовують у мікроелектроніці.

У твердих діелектриках у сильних електричних полях порушення закону Ома призводить переважно до експоненціального підвищення струму перед пробоем, тобто насичення на залежності $j(E)$ не відбувається. Отже, передпробійні залежності густини струму від напруженості поля у твердих діелектриках відрізняються від аналогічних характеристик газів, де виникає широка ділянка насичення (див. рис. 10.3, а), і для гранично чистих рідин, де насичення у залежності $j(E)$ все ж може бути (див. рис. 10.8, а).

Електронний пробій (рис. 10.12), окрім великого значення $E_{пр}$, вирізняє *малий час* розвитку першої стадії пробою. Процеси, що призводять до втрати електричної міцності, встигають розвиватися за час близько $10^{-7}...10^{-8}$ с в об'ємних зразках (у разі однолавиного механізму пробою) і за час

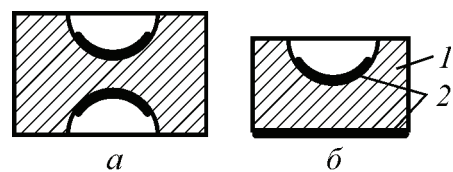


Рис. 10.11. Різні форми зразків твердого діелектрика (1) та електродів (2) для випробування на пробій

$10^{-5} \dots 10^{-6}$ с у тонких плівках (коли характерний багатоланний механізм втрати електричної міцності).

Малий час розвитку пробією дозволяє експериментально відокремити електронний пробій від інших форм пробією твердих діелектриків, використовуючи вольт-секундні характеристики в області *малих експозицій* (див. рис. 10.1), за яких ні електротеплові, ні електрохімічні процеси не встигають відбуватися. Слід зауважити, що електронний механізм пробією твердих діелектриків проявляється також за *низьких (кріогенних) температур*, коли інтенсивність як теплових, так і хімічних процесів сильно знижена.

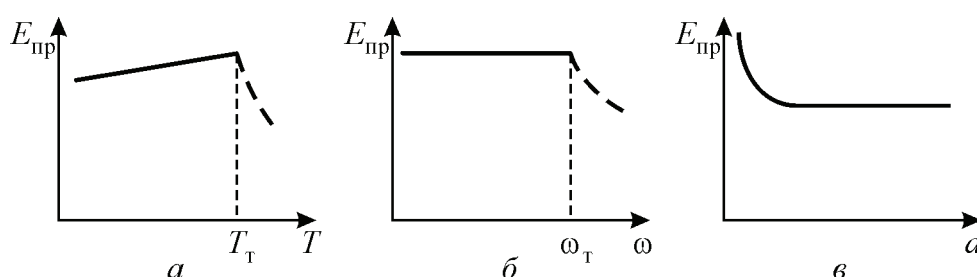


Рис. 10.12. Основні характеристики електронного пробією
(вище температури T_t і частоти ω_t починається тепловий пробій та $E_{пр}$ знижується)

У разі електронної форми пробією $E_{пр}$ діелектрика не залежить від властивостей навколишнього середовища та від багатьох побічних факторів, а пробивна напруга визначається сукупністю електричних, механічних, оптичних і теплових властивостей досліджуваного кристала, тому цей параметр вважають найбільш надійною (відтворюваною в різних експериментах) характеристикою електричної міцності речовини.

Як бачимо з рис. 10.12, значення $E_{пр}$ мало залежить від температури, не залежить від частоти змінного електричного поля, товщини зразка (за винятком зразків дуже малої товщини, оскільки в тонких плівках механізм пробією змінюється).

Дослідження монокристалів показали, що канали пробією в них *прямолінійні* та *орієнтовані* відповідно до кристалофізичних осей. Значення $E_{пр}$ у кристалах проявляє анізотропію, спостережувану навіть у кристалах ЛГК, кубічна структура яких зумовлює ізоотропність інших електричних характерис-

тик (σ , ϵ , μ та коефіцієнта заломлення n). Наприклад, для кристалів NaCl, за даними А. Хиппеля, $E_{\text{пр} [100]} = 1,6 \cdot 10^8$ В/м, $E_{\text{пр} [110]} = 1,5 \cdot 10^8$ В/м та $E_{\text{пр} [111]} = 1,3 \cdot 10^8$ В/м.

Установлено, що матеріали електродів фактично не впливають на пробій ЛГК, перед яким у кристалах з'являються дислокації, потім (у початковій стадії пробою) виникають канали з підвищеною електропровідністю, завтовшки близько 1 мкм. Ці канали орієнтовані переважно по діагоналі кубічного кристала, тобто напрямку [111], і проростають через кристал зі швидкістю близько 10^4 м/с; густина струму в них досягає 10^9 А/м². В околі каналу спостерігають інтенсивне світіння, зумовлене електролюмінесценцією. У результаті пробою канал розширюється до діаметра близько 10 мкм, в якому кристал плавиться за рахунок виділення високої густини енергії.

Під час дослідження електричного пробою в ЛГК було виявлено важливі закономірності: значення $E_{\text{пр}}$ пропорційне енергії кристалічної ґратки (рис. 10.13, а), а зі збільшенням параметра кристалічної ґратки значення $E_{\text{пр}}$ зменшується (рис. 10.13, б). Отже, розвитку електричного пробою твердих діелектриків перешкоджає сила зв'язку іонів або атомів, що містяться у вузлах кристалічної ґратки.

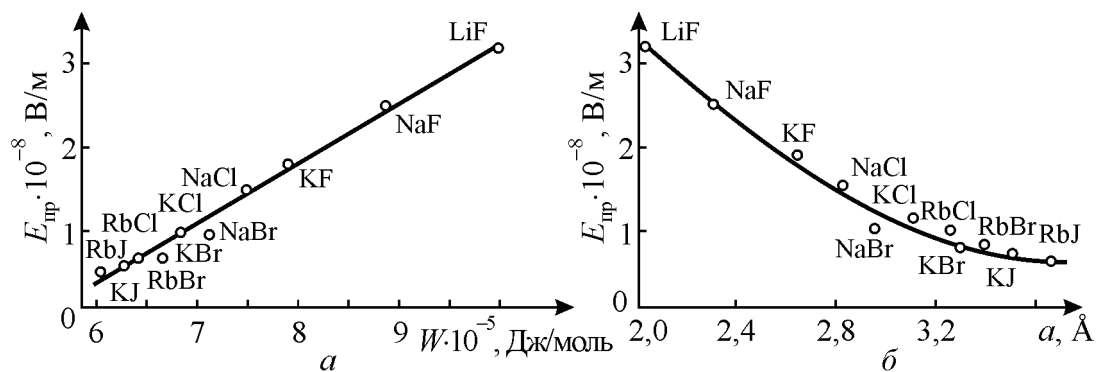


Рис. 10.13. Особливості електронного пробою в ЛГК:

а – пропорційність між енергією кристалічної ґратки і значенням пробивної напруженості (за А. А. Воробйовим);

б – зв'язок пробивної напруженості від параметра кристалічної ґратки (за В. Францом)

Особливості механізму електронного пробою в ідеальних кристалах, де немає дефектів (пасток для електронів і дірок, донорних чи акцепторних центрів), можна пояснити так. «Вільні» електрони в таких кристалах

з'являються, по-перше, тому, що сильне електричне поле переводить електрони зі зв'язаного поляронного стану в зонні електрони, а по-друге, електрони виникають завдяки інжекції з металевих електродів (див. підрозд. 2.4). Крім того, ймовірність термічної активації електронно-діркових пар у діелектриках низька внаслідок великої ширини забороненої зони.

Електричне поле прискорює електрони (дірки), тому ударна іонізація починається тоді, коли електрони (дірки) набувають за рахунок поля енергії, яка більша за ширину забороненої зони кристала або дорівнює їй. У цьому разі вони під час взаємодії з ґраткою звільняють вторинні електрони, переводячи їх із валентної зони в зону провідності. Електрони у полі прискорюються, генерують нові електрони, і виникає лавина з 2^n електронів, де n – кількість іонізацій. Значення електричного поля, за якого утворюються електронні лавини, визначається особливостями електрон-фононної взаємодії в певному кристалі.

Прискоренню електронів у бездефектних кристалах може перешкоджати кристалічна ґратка, оскільки під час свого руху електрони розсіюються на коливаннях ґратки – фононах. Відомо, що ймовірність розсіювання максимальна у разі рівності імпульсів та енергій взаємодійних квазічастинок, тому прискорювані полем електрони найбільш активно взаємодіють із поздовжніми оптичними фононами, поляризація (імпульс) яких узгоджується з поляризацією електронної хвилі, теж поздовжньої. Рівність енергій можлива лише тоді, коли енергія прискорених електронів досягне значення близько $\hbar\omega_{LO}$, де ω_{LO} – частота поздовжньої оптичної моди. Саме за цієї умови відбувається максимальна передача енергії від прискорюваних електронів до кристалічної ґратки, тобто виникає максимум енергетичних втрат електронів, що розсіюються на фононах.

Енергія передається кристалічній ґратці завдяки збудженню електронами поздовжніх оптичних коливань, але внаслідок ангармонізму коливань розподіляється між іншими коливальними модами, перетворюючись у теплоту. Загалом акустичні коливання *поблизу межі* зони Бріллюена, як і оптичні коливання, теж впливають на пробивну міцність діелектрика. Можливо, руйнування кристала під час електронного пробою зумовлене

появою пружної ударної хвилі внаслідок утворення лавини електронів. Якщо електричне поле стає настільки великим, що електрони набувають у ньому енергії, яка *перевищує максимум енергетичних втрат*, то їх гальмування послаблюється. Вони стають швидкими («гарячими») і надалі, прискорюючись в електричному полі, здатні породити електронні лавини, що й спричиняють пробій.

Отже, чим вища частота оптичних коливань кристалічної ґратки, тим більша має бути електрична міцність діелектрика. Залежність пробивної напруги від частоти поздовжніх оптичних фононів, яку було визначено в центрі зони Бріллюена (за дослідженням ІЧ-спектрів) показано на рис. 10.14. З урахуванням просторової дисперсії (тобто залежності ω_{LO} від хвильового числа k) пробивна напруга $E_{пр}$ зростає прямо пропорційно частоті ($E_{пр} \approx 0,05\nu_{LO}$, де $E_{пр}$ – пробивна напруга, МВ; ν_{LO} – поздовжня частота, см^{-1}). Отже, головний критерій електронного пробою кристалів можна отримати, порівнюючи енергію, набуту електроном у зовнішньому полі, з енергією оптичних втрат.

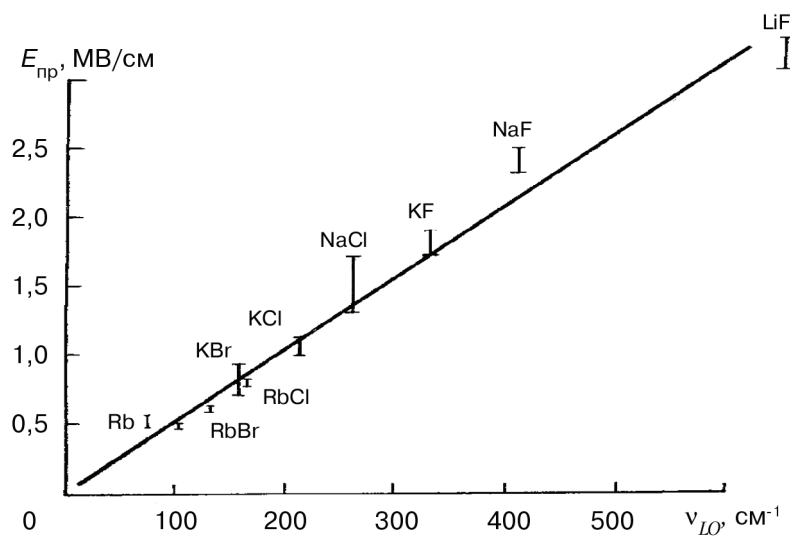


Рис. 10.14. Залежність електричної міцності лужно-галогідних кристалів від частоти поздовжніх оптичних коливань, яку визначають на межі зони Бріллюена

Отримані уявлення про пробій пояснюють основні експериментальні дані. Передусім мала залежність значення $E_{пр}$ від температури (рис. 10.12, а) зумовлена незначною залежністю $\omega_{LO}(T)$ (див. підрозд. 4.3), а деяке збіль-

шення $E_{\text{пр}}(T)$ – зростанням заселеності оптичних гілок спектра фононами під час підвищення температури.

Кристалографічна напрямленість каналів пробою зумовлена зменшеним значенням енергетичних втрат електронів у напрямку [110] та особливо [111], за якими розвивається канал пробою в кубічних кристалах. Анізотропія величини $E_{\text{пр}}$ зумовлена відмінностями у просторовій дисперсії $\omega_{LO}(k)$ за різними напрямками у зоні Бріллюена, у центрі якої, де $k = 0$, частота ω_{LO} однакова для всіх напрямків, але взаємодія електронів з оптичними фононами відбувається за великих значень k , ближче до межі зони. За цих умов найбільша дисперсія, тобто зниження $\omega_{LO}(k)$, відбувається для ЛГК у напрямку [111], у якому, відповідно, найнижче і значення $E_{\text{пр}}$.

Пробивна напруга, згідно з описаним вище механізмом, унаслідок малого часу пробою не повинна залежати від частоти принаймні до 10^6 Гц, що й спостерігають під час експерименту (рис. 10.12, б).

Уважають, що електронний пробій в об'ємних зразках розвивається за однолавиным механізмом, подібно до стримера в газах. Лавина створює об'ємний заряд біля анода, внаслідок чого розвивається стример, який проростає від анода до катода зі швидкістю близько 10^4 м/с, що зумовлює малий час пробою (див. рис. 10.2, крива праворуч від $\delta = 10^{-5}$ м), який потім зростає пропорційно до товщини зразка. Значення $E_{\text{пр}}$ фактично не залежить від товщини у разі однолавиного пробою (рис. 10.12, в).

Пояснимо зміцнення діелектрика за дуже малої товщини (рис. 10.12, в), зумовлене великим часом пробою тонких плівок порівняно з об'ємними зразками (див. рис. 10.2).

У тонких плівках (див. рис. 10.2, крива ліворуч від $\delta = 10^{-5}$ м) одна електронна лавина не здатна створити біля анода достатньо потужного позитивного об'ємного заряду, який міг би покласти початок розвитку стримера. Однак такий заряд спричинить кілька послідовних лавин, якщо вони розвиваються майже в одній і тій самій ділянці діелектричної плівки, тобто характер пробою стає багатолавинним. Унаслідок цього значно (на два порядки) зростає час пробою, тому що між лавинами, які потрапляють в

одну область анода, неминуче відбувається часова затримка (статистичне запізнювання).

Зазначимо, що час розвитку багатолавинного пробоя стає тим більшим, чим менша товщина плівки. Щоб електронні лавини в тонких шарах набули достатньої потужності, необхідна підвищена напруженість електричного поля (цей результат доцільно порівняти з кривою Пашена для газів у ділянці малих $p\delta$ (див. рис. 10.6), тому в плівках істотно зростає електрична міцність (зазвичай у разі товщини діелектрика, меншої за 10^{-5} м, рис. 10.12, в). Пробивна напруженість у тонких плівках діелектриків може перевищувати 10^{10} В/м.

Ефект підвищення електричної міцності в тонких діелектричних шарах використовують у мікроелектроніці у структурах типу «метал–діелектрик–метал» (МДМ) і «метал–діелектрик–напівпровідник» (МДН), де завдяки електродам забезпечено хороше тепловідведення і пробій має електронний характер.

Однак безмежно зменшувати товщину діелектричної плівки зі збереженням низької електропровідності й електричної міцності неможливо. Натепер технологічні можливості мікроелектроніки дозволяють отримати якісні плівки оксидів і нітридів завтовшки менше за 10 нм (0,01 мкм), однак у таких плівках різко підвищується електропровідність через квантовий ефект тунелювання електронів крізь тонкий діелектричний шар.

Тунельний ефект можна пояснити за співвідношенням невизначеностей $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$, яке показує, що у разі обмеження квантової частинки за координатою (тобто збільшення її визначеності за x) її імпульс p стає менш визначеним. Випадковим чином невизначеність імпульсу може додати частинці енергії для подолання бар'єра. Отже, з деякою ймовірністю квантова частинка може проникнути через бар'єр, хоч її середня енергія і залишиться незмінною, тому тонкі плівки з оксиду або нітриду кремнію стають електропровідними за малої товщини. Стосовно надпровідності це явище названо ефектом Джозефсона. В електротехніці ефект тунелювання носіїв зарядів через тонку оксидну плівку теж важливий. Оксидна діелектрична плівка часто покриває електропровідні метали (зокрема алюміній),

але саме тунелювання електронів крізь плівку забезпечує електропровідність точок механічного з'єднання провідників (скручених проводів, зати́скачів тощо).

Загалом високу електричну міцність, характерну для діелектриків у разі *електронної форми пробою*, можна використати в електротехніці лише в поодиноких випадках. Окрім мікроелектронних тонкоплівкових структур, пробій діелектриків має зазвичай електронну природу за дуже низьких температур, і це забезпечує підвищену електричну міцність тих діелектриків, які застосовуються у кріогенній електротехніці та електроніці.

Слід зазначити, що в деяких енергетичних системах електрична ізоляція повинна витримувати *короткочасні перенапруги*. Цей «імпульсний запас міцності» також забезпечується стійкістю діелектриків до електронного пробою. Здебільшого в електротехнічній практиці відбувається електротепловий або електрохімічний пробій, а дослідження електронної форми пробою становить переважно теоретичний інтерес.

Наявні й інші теорії щодо механізмів електронного пробою у кристалах, зокрема основні уявлення поляронної теорії пробою, згідно з якою в сильному полі електрони звільняються зі зв'язаного поляронного стану. Розвивалися також уявлення про пробій як проявлення доменної струмової нестійкості в діелектричних кристалах, за яким до утворення каналів електронного пробою може призвести «шнурування» струмових каналів. Велику роль у механізмі пробою відводять також інжекційним процесам.

Оптичний (лазерний) пробій. У сильних полях, що виникають у разі гігантських імпульсів лазерного випромінювання, відбувається оптичний пробій прозорих діелектриків, йому сприяє *самофокусування* лазерного променя в діелектрику. Лазерний пробій найчастіше зумовлено наявністю у прозорих діелектриках поглинальних дефектів різного походження (домішок, ростових, спричинених абразивною обробкою), зокрема утворення поблизу дефектів структур іонізаційної хвилі; локальне розігрівання, що руйнує діелектрик, фокусування світла у діелектрику.

Самофокусування світла – явище концентрації поля світлової хвилі в нелінійному середовищі, показник заломлення якої залежить від інтенсив-

ності поля. Внаслідок нелінійної зміни електронної поляризації речовини (див. підрозд. 3.3) показник заломлення n середовища збільшується зі зростанням поля. Структура лазерного імпульсу природно така, що максимум інтенсивності світла припадає на центральну ділянку променя, тобто показник заломлення середовища всередині променя через підвищення n стає більшим, ніж на краях. Через цю оптичну неоднорідність однорідний діелектрик формально поводить себе відносно лазерного випромінювання як *збиральна лінза*, в якій товщина лазерного променя зменшується, а інтенсивність світла в ньому збільшується, тобто промінь немовби сам себе фокусує – відбувається самофокусування.

Концентрація поля у разі самофокусування лазерного променя значно сильніша, ніж за звичайним методом фокусування лінзою. У середовищі виникають «фокальні точки», в яких інтенсивність випромінювання стає достатньою для іонізації речовини й утворення плазми (*лазерного пробою*) в обмеженому об'ємі середовища, де поширюється світло.

Варто зауважити, однак, що у разі *нагрівання* діелектрика лазерним променем може виникнути і протилежне явище – *дефокусування* світлових пучків (нелінійне розпливання пучків). У цьому разі показник заломлення зменшується з підвищенням інтенсивності, тобто в деяких діелектриках нагрівання і теплове розширення (зменшення густини середовища) призводить до зменшення n .

10.5. Електротепловий пробій твердих діелектриків

Теплова форма пробою характерна тільки для твердих діелектриків (у рідинах і газах такому пробою перешкоджає конвекція). Порівняно з електронним, електротепловий пробій характеризується набагато меншим (у десятки разів) значенням $E_{пр}$ і більшою тривалістю передпробійних процесів (див. рис. 10.1), тому в разі тривалої дії електричного поля більш імовірна поява теплового пробою, ніж електронного.

Відмітною ознакою електротеплового пробою діелектриків є суттєва залежність електричної міцності від товщини зразків d , від температури

навколишнього середовища T і від частоти електричного поля ω (рис. 10.15). За такими самими характеристиками від електронного (див. рис. 10.12) тепловий пробій відрізняється значним зниженням $E_{\text{пр}}$ із підвищенням температури, частоти змінного поля й товщини досліджуваного зразка діелектрика. Це означає, що ймовірність виникнення теплового пробію в певному діелектрику підвищується зі зростанням температури і частоти.

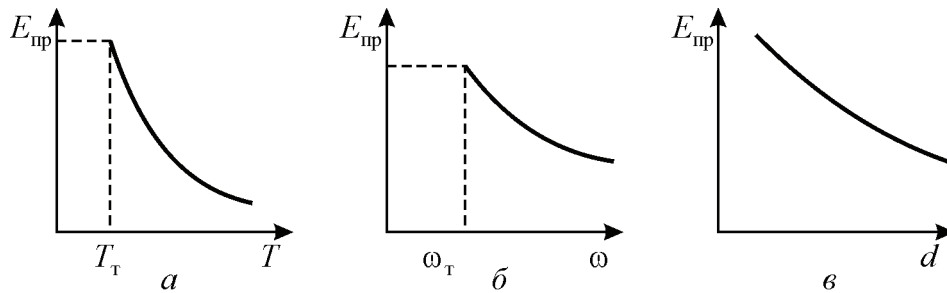


Рис. 10.15. Основні характеристики електротеплового пробію
(нижче $T_{\text{тепл}}$ і $\omega_{\text{тепл}}$ пробій має вже електронний характер)

Електротепловий пробій відбувається внаслідок порушення *теплової рівноваги* в діелектрику і його безупинного розігрівання під впливом сильного електричного поля, оскільки кількість теплоти, яка виділяється в діелектрику за рахунок електропровідності або діелектричних втрат, перевищує його тепловіддачу в навколишнє середовище (теплопровідність діелектриків зазвичай дуже мала (див. підрозд. 7.4), що й обмежує обсяг тепловіддачі).

Порушенню теплової рівноваги сприяє різке (експоненціальне) *збільшення електропровідності* й діелектричних втрат із підвищенням температури, тому електричне перегрівання діелектрика *експоненціально* зростає з температурою навколишнього середовища. Водночас тепловіддача від діелектрика у середовище характеризується більш слабкою (*лінійною*) температурною залежністю. Отже, у сильних електричних полях у діелектриках створюються умови для *локального перегрівання*: у місцях поганої тепловіддачі різко підвищується температура.

У фізиці діелектриків досліджують здебільшого першу стадію електричного пробію, коли встановлюють основну причину втрати діелектри-

ком електричної міцності. Якщо для електронного пробою такою причиною є виникнення електронних лавин, то у разі електротеплового – порушення *стаціонарного теплового режиму*.

Подальший розвиток пробою, тобто його друга стадія (руйнування діелектрика), проходить по-різному для діелектриків відмінних структур. Наприклад, відбувається різке підвищення електронного струму в термічно ослабленому місці або механічне руйнування діелектрика за рахунок нерівномірного розігрівання, яке, у свою чергу, порушує однорідність електричного поля і спричиняє пробій. У діелектриках із низькою температурою плавлення під час нагрівання раніше, ніж виникнуть якісь інші електропольові процеси, починається розплавлення. Це явище іноді називають *тепловим пробоєм другого роду*.

Розрахуємо пробивну напругу $U_{пр}$ електротеплового пробою у простому випадку, коли електричне поле постійне, діелектрик однорідний, а коефіцієнт тепловідведення β є відомим. Теплова потужність Q_v , що виділяється в діелектрику, визначається електричною напругою U та електричним опором R , які залежать від температури:

$$Q_v = \frac{U^2}{R} = \frac{U^2}{R_0} \exp[a(T - T_0)], \quad (10.3)$$

де T_0 – температура навколишнього середовища; R_0 – значення опору за температури T_0 ; a – постійний коефіцієнт. Q_v, Q_0 Значення Q_v залежить від температури експоненціально (рис. 10.16). Теплота, що відводиться від діелектрика у навколишній простір, також зростає з температурою діелектрика, але за лінійним законом:

$$Q_0 = \beta(T - T_0), \quad (10.4)$$

де β – коефіцієнт тепловідведення.

Як бачимо на рис. 10.16, за напруги U_1 температура діелектрика підвищиться лише до значення T_1 , після чого досягається *теплова рівновага*, тобто $Q_v = Q_0$. У разі випадкового відхилення від цієї рівноваги (наприклад, коли

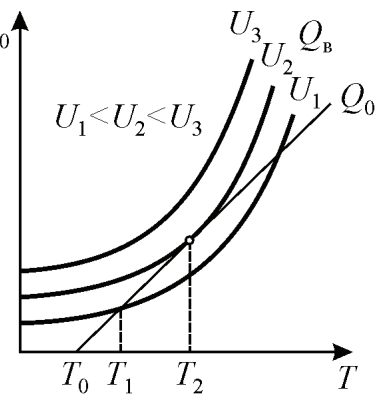


Рис. 10.16. Розрахунок пробивної напруги у разі теплової форми пробою

діелектрик перегріється вище за T_1) тепловідведення перевищить тепловиділення і діелектрик охолodиться до рівноважної температури T_1 .

У разі ж значного підвищення електричної напруги, наприклад до значення U_3 (рис. 10.16), тепловиділення в діелектрику за будь-яких температур перевищуватиме тепловідведення, тому через деякий час після ввімкнення напруги U_3 діелектрик неминуче перегрівається і відбувається тепловий пробій. Отже, за порівняно низької напруги U_1 температура діелектрика самостабілізується, а за високої напруги U_3 настає перегрівання.

Розрахувати пробивну напругу можна з граничної умови встановлення теплової рівноваги, коли крива $Q_v(T)$ стикається з прямою $Q_0(T)$. Такою напругою є $U_2 = U_{пр}$ (рис. 10.16).

Зі співвідношень (10.3) і (10.4), а також з умови стикання двох залежностей, тобто з рівностей ординат $Q_{v2} = Q_{02}$ і похідних $(dQ_v/dT)_{T=T_2} = (dQ_0/dT)_{T=T_2}$, знайдемо мінімальне значення пробивної напруги і максимальну температуру, за якої теоретично можливе встановлення теплової рівноваги:

$$U_{пр\ min}^2 = \frac{\beta R}{a}; \quad T_{пр} = T_0 + \frac{1}{a}. \quad (10.5)$$

Час, протягом якого в діелектрику розвивається процес втрати теплової рівноваги за напругою $U > U_{пр\ min}$, визначимо за виразом

$$U^2 \tau \approx \text{const}, \quad (10.6)$$

який підтверджується експериментально. Як приклад на рис. 10.17, а наведено залежність $U_{пр}$ від часу, протягом якого на діелектрик впливає задана напруга (більша, ніж $U_{пр\ min}$, яку розраховано за формулою (10.5)). Як бачимо, співвідношення $U^2 \approx 1/\tau$ виконується, а у разі $U = U_{пр\ min}$ час $\tau \rightarrow \infty$.

Викладена елементарна теорія теплового пробою пояснює й інші експериментальні дані, наведені на рис. 10.17, зокрема температурна залежність $E_{пр}$ впливає з виразу $E_{пр} \sim \exp[-1/2a(T - T_0)]$, тобто пробивна напруга має знижуватися з підвищенням температури. Експоненціальний характер залежності $E_{пр}(T)$ підтверджує рис. 10.17, б, з якого бачимо, що

$\lg U_{\text{пр}}$ залежить від температури лінійно. Відповідно до теорії теплового пробою зниження $U_{\text{пр}}(T)$ визначається температурною залежністю опору $R = R_0 \exp[-a(T - T_0)]$. Масштаб на рис. 10.17, б обрано так, щоб узгодження теорії та експерименту стало очевидним.

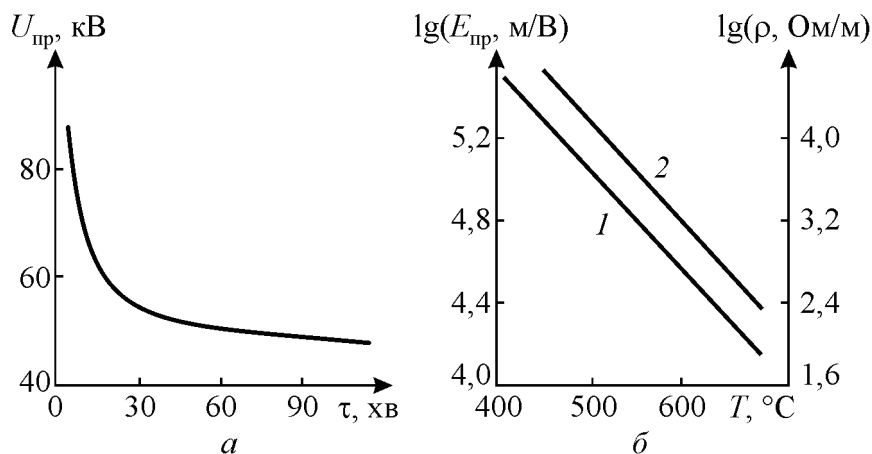


Рис. 10.17. Експериментальні характеристики теплового пробою (за А. Ф. Вальтером):

a – залежність пробивної напруги целюлозної плівки від часу випробування;

б – температурна залежність пробивної напруги (1)

і питомого об'ємного опору (2)

(масштаб для ρ удвічі менший, графіки залежностей паралельні)

Значна залежність пробивної напруги від товщини діелектрика (рис. 10.15, в) стає зрозумілою, якщо згадати, що теплопровідність діелектрика набагато нижча, ніж металевих електродів. З огляду на це у разі збільшення товщини досліджуваних зразків діелектрика загальне тепловідведення у навколишнє середовище утруднюється, знижується коефіцієнт β , а отже, і пробивна напруга.

Залежність пробивної напруги від частоти (рис. 10.15, б), характерну для електротеплового механізму пробою, отримаємо з формули для втрат електричного конденсатора $Q_v = U^2 C \omega \tan \delta$, з якої випливає, що у разі однакового тепловиділення (яке розраховують на різних частотах) значення пробивної напруги має знижуватися з підвищенням частоти як $1/\omega^{1/2}$ відповідно до рис. 10.15, б.

Слід зауважити, що в деяких експериментах із крихкими діелектриками, які містять пори (газові вкраплення), спостерігалася більш слабка

залежність пробивної напруги від частоти: $U_{пр} \sim 1/\omega^{1/3}$. До таких діелектриків належить, наприклад, кераміка, в якій виникає дещо інший різновид електротеплового пробою – *електротермомеханічний пробій*, особливість якого полягає у тому, що перегрівання діелектрика відбувається поблизу іонізованих газових пор та через нерівномірність теплового розширення крихкого діелектрика призводить до утворення мікротріщин і руйнування діелектрика. Наведені в літературних джерелах розрахунки частотної залежності $U_{пр}$ для зазначеного механізму експериментально підтверджують спостережувані закономірності.

Елементарний розрахунок теплової стійкості діелектрика в сильному електричному полі, розглянутий на рис. 10.16, лише якісно описує явище електротеплового пробою. Нині теоретичні відомості щодо цього механізму пробою, а також практичні методи розрахунку перегрівання у різних діелектричних конструкціях у постійних і змінних електричних полях цілком удосконалено.

10.6. Електродеградація (старіння) діелектриків

Провідність діелектриків у сильних електричних полях стає нелінійною, а залежність $\sigma(E)$ зростає. Якщо електричне поле не перевищуватиме деякого порогового значення, то зміни електричних властивостей діелектриків залишаться оборотними, тобто зі зниженням електричної напруги первісні властивості діелектрика відновляться; якщо ж електричне поле перевищить це порогове значення, то в діелектрику відбудуться необоротні зміни властивостей – *електричне старіння*, яке завершиться пробоем. Отже, електрофізичним параметром діелектрика є тільки пробивна напруга, що зумовлює *електронний пробій*. Пробивна напруга у разі як електротеплового, так і електрохімічного механізмів пробою визначається випадковими чинниками (залежно від навколишнього середовища, у якому перебуває діелектрик, або від домішок) і не може бути точною характеристикою певної електроізоляційної речовини.

Час розвитку електрохімічних процесів старіння, тобто час між увімкненням напруги і руйнуванням діелектрика в електричному полі, називають довговічністю діелектрика τ_d , його терміном служби, а також *часом життя*. Як і за інших форм пробою, час τ_d стає тим меншим, чим вища електрична напруга. Електричному старінню піддаються передусім органічні діелектрики (полімери), але інколи – і неорганічні тверді діелектрики (кристали й полікристали).

Механізми електродеградації цих класів діелектриків різні, але деякі експериментальні характеристики, що описують старіння, мають загальні ознаки. По-перше, залежність довговічності від напруженості електричного поля як для полімерів, так і для неорганічних твердих діелектриків задовільно описується емпіричною степеневою формулою $\tau_d = AE^{-m}$, де $m = 3 \dots 4$. Експериментальні дані про довговічність різних класів діелектриків залежно від напруженості електричного поля подано на рис. 10.18, б. По-друге, зниження довговічності з температурою (у сильних електричних полях) відповідає експоненціальному закону $\tau_d = \tau_0 \exp(W/k)$.

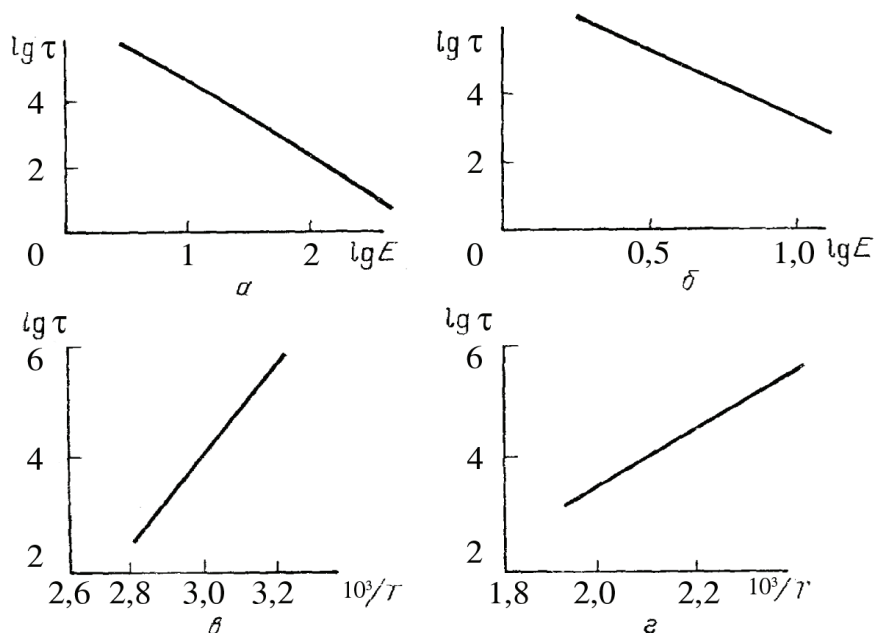


Рис. 10.18. Залежність довговічності від напруженості електричного поля (а, б) й температури (в, г):

а, в – поліетилен в умовах часткових розрядів за змінної напруги на частоті 50 Гц;
б, г – рутилова кераміка Е-80 за постійної напруги (τ , с; E , МВ/см (а) та кВ/см (б))

Така сама температурна залежність властива і для часу діелектричної релаксації у *термічно активованих процесах*. Температурні залежності довговічності полімеру й керамічного діелектрика показано на рис. 10.18, в, г.

Істотну відмінність між механізмами електричного старіння полімерів і кристалів (полікристалів) зумовлено насамперед тим, що старіння полімерів інтенсивніше відбувається у змінному полі, причому довговічність змінюється обернено пропорційно частоті зміни цього поля: $\tau_d \sim \omega^{-1}$. Процес електричного старіння кристалів і полікристалів, навпаки, перебігає переважно за постійної напруги.

Електричне старіння неорганічних діелектриків. Механізми старіння в цих діелектриках можуть бути спричинені як з іонним, так і з електронним перенесенням заряду. Іонна електропровідність у постійному електричному полі завжди призводить до необоротних змін (старіння) діелектрика, оскільки вона супроводжується електроперенесенням речовини, а проходження іонного струму порушує локальний стехіометричний склад діелектрика. Інколи крізь діелектрик навіть проростають металеві нитки – дендрити, які зрештою закорочують електроди. Такі процеси старіння не мають порогового поля і можуть відбуватися за будь-яких значень електричної напруги.

Явища електричного старіння у твердих діелектриках можуть зумовлюватися також електронною електропровідністю, але тоді необоротні зміни відбуваються здебільшого за досить високої напруженості електричного поля. Таке старіння ґрунтовно досліджували в керамічних і монокристалічних діелектриках, що містять оксид титану, а також у ЛГК, у сильних полях яких електронний механізм електропровідності перевищує іонне перенесення заряду.

Виокремимо чотири етапи зміни густини струму з плином часу (рис. 10.19). Перший етап (від декількох хвилин до декількох годин залежно від типу діелектрика і температури) характеризується незмінністю або навіть деяким зниженням струму. Оскільки електропровідність кераміки, яка містить титан (для якої характерні залежності, наведені на рис. 10.18), до старіння має дірковий тип провідності (*p*-тип), а після старіння – елек-

тронний (*n*-тип), то природно припустити, що на першому етапі старіння відбувається компенсація акцепторів донорами.

На другому етапі (на рис. 10.19) за короткий час (хвилини) струм різко підвищується на два або три порядки, причому інколи лише це призводить до теплового пробою, тобто третій та четвертий етапи не спостерігаються. Різде підвищення електричного струму за незмінної напруги на цьому етапі показує, що компенсація акцепторів закінчується, але *концентрація донорів продовжує зростати*. Слід зазначити, що якщо після другого етапу старіння напругу вимкнути, то через якийсь час первісні властивості діелектрика відновляться. Ця регенерація властивостей значно прискорюється нагріванням діелектрика прикладанням до нього електричного поля протилежної полярності, завдяки чому електричного старіння неорганічних діелектриків за змінної напруги не відбувається.

На третьому етапі залежності $\lg j$ від $\lg \tau$ струм знову тривалий час (десятки годин) майже не змінюється, але властивості діелектрика в цьому разі *змінюються необоротно* внаслідок електрохімічних процесів, що відбуваються у ньому, в результаті чого настає четвертий етап, який характеризується новим стрибком струму і пробоем діелектрика. Простеживши початок цього етапу, можна вчасно вимкнути напругу й запобігти пробую, однак досягти повної регенерації властивостей діелектрика (як після другого етапу) вже не вдається. Припускають, що на третьому етапі старіння встановлюється рівноважна концентрація донорів, яка залежить від температури і значення електричного поля. Струм залишається постійним, але відбуваються електрохімічні процеси (можливо, у приелектродних областях), які зумовлюють інжекцію дірок і електронів. Четвертий етап, що завершується пробоем, характеризується різким підвищенням електронного струму, який, як вважають, має інжекційну природу.

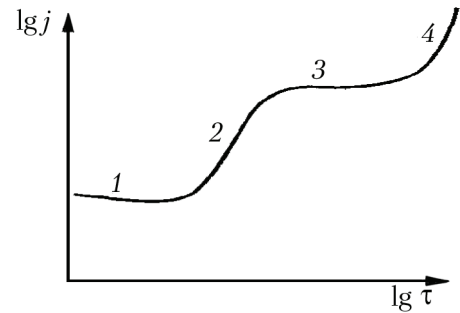


Рис. 10.19. Типова залежність густини електричного струму від часу деградації у сильних електричних полях для неорганічних діелектриків: 1–4 – етапи зміни густини

Додатково встановлено, що в ЛГК під дією сильного електричного поля зростання густини струму й електричне старіння супроводжуються фарбуванням кристалів – появою *F-центрів*, які можна створити й іншими методами. Ці дефекти кристалічної структури складаються з аніонної вакансії та локалізованого поблизу неї електрона. Електропровідність забарвлених кристалів (особливо їх фотопровідність) різко підвищується і має електронний характер.

У кераміці, яка містить титан (TiO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 тощо), і в монокристалах цих самих сполук у процесі електричного старіння також спостерігається зміна кольору (потемніння) через нестачу кисню. Проте у процесі старіння твердих діелектриків, що містять рутил, кисень не втрачається, а перебігають інші електрохімічні реакції, які зумовлюють утворення центрів забарвлення з аніонними вакансіями.

Отже, старіння неорганічних діелектриків у сильному електричному полі спричинено, по-перше, захопленням електронів аніонними вакансіями (оборотні процеси), а по-друге, розвитком необоротних процесів, які готують інжекцію електронів (або дірок) і призводять до електричного пробоя. Неодмінна умова розвитку електричного старіння – наявність іонної складової провідності. Найінтенсивніше старіння відбувається тоді, коли іонна й електронна складові струму майже однакові. Попри те, що з розвитком процесів старіння у кристалах і полікристалах вдається спостерігати за зміною струму з плином часу, фізичні процеси електродеградації кристалів залишаються до кінця нез'ясованими.

Електричне старіння полімерів. Під час дослідження електричного старіння полімерів контролювати підвищення струму перед пробоем зазвичай не вдається. Основна причина старіння полімерів – нестаціонарний процес, *часткові розряди*, що виникають у газових (повітряних) вкрапленнях, які є поширеними дефектами як полімерної ізоляції, так і високомолекулярних плівкових п'єзоелектриків і піроелектриків.

Часткові розряди, що становлять невпорядковані імпульси струму, інтенсивність яких змінюється із часом, відбувається переважно у результаті дії на полімерний діелектрик змінної напруги (за постійної напруги част-

кові розряди впливають на старіння здебільшого у разі як підвищення напруги, так і температури).

Коротко розглянемо причину появи цих розрядів. Провідність газу в невеликих електричних полях набагато менша за провідність твердого діелектрика-полімеру ($\sigma_r \ll \sigma_n$), тому за низьких частот і постійної напруги напруженість електричного поля в газовому проміжку вища, ніж у полімері проміжку. Крім того, діелектрична проникність газу менша від полімеру ($\epsilon_r < \epsilon_n$), тому і за підвищених частот, коли напруженість поля розподіляється обернено пропорційно значенню ϵ , проміжок знову стає «електрично навантаженим» більше, ніж полімер.

Зважаючи на те, що пробивна напруга у газах набагато менша, ніж у твердих діелектриках, природно очікувати, що з підвищенням електричної напруги пробій у газових порах виникатиме задовго до можливого пробою полімеру. Напругу, за якої відбувається це явище, вважають напругою виникнення часткових розрядів, або *напругою іонізації*. Частковими ці розряди називають тому, що вони не закорочують цілком електроди й швидко згасають.

Після пробою газового вкраплення в ньому утворюється плазма з високими проникністю ($|\epsilon_{пл}| \gg \epsilon_n$) і провідністю ($\sigma_{пл} \gg \sigma_n$), тому напруженість електричного поля перерозподіляється так, що електрично навантаженим стає полімер, а напруга в газовому проміжку (тепер уже плазмовому) спадає майже до нуля. Внаслідок цього розряд переривається (гасне), але потім, після відновлення електричної міцності газового вкраплення, розряд загоряється знову.

Полімери – це складні системи, в яких сфероліти (кристали) розділені аморфними прошарками з різними електричними властивостями. Внаслідок відмінностей між електричними і механічними властивостями, а також через різні хімічні стійкості кристалічної й аморфної фаз молекулярні процеси, що відбуваються в полімерах у сильних електричних полях, суттєво відрізняються. Експериментальні роботи свідчать про те, що часткові розряди в об'ємі полімеру (в порах) або поблизу поверхні, безсумнівно, і спричиняють деградацію цих діелектриків у сильних електричних полях.

Однак електродеградація відбувається і тоді, коли електричних розрядів немає; а старіння настає внаслідок нагромадження об'ємного електричного заряду, який змінює фізичні й хімічні властивості полімеру.

Електричне старіння полімерів спричиняють багато чинників, основні з яких такі:

1. Бомбардування полімеру електронами, активоване електричними розрядами, коли електрони, прискорені електричним полем у зоні розряду (у газовому вкрапленні або в зазорі між металевими електродами і діелектриком), набувають енергії, достатньої для проникнення електронів у полімер та ініціювання його хімічного розпаду.

2. Хімічний вплив на полімер активних продуктів електричного розряду в повітрі – озон і оксиди азоту, утворювані внаслідок розрядів поблизу поверхні або всередині діелектрика (розряд у порах), окиснюють і руйнують полімер.

3. Радіоліз і утворення провідних каналів. Електрони, що інжектуються з електродів або надходять у полімер з ділянок іонізації, проникають глибше у полімерний діелектрик під дією сильного поля і впливають на молекулярні сполуки як сферолітів, так і аморфних прошарків. Унаслідок цього хімічні зв'язки частково розриваються, тобто відбувається радіоліз, утворюються вільні радикали, а в аморфних прошарках з'являються субмікронні тріщини (розміри яких десятки й сотні ангстремів), у яких полегшується прискорення електронів зовнішнім електричним полем, яке сприяє розвиненню й сегрегації тріщин до мікронних розмірів. Поступово розвиваються необоротні кристалічні руйнування, які формують канал наступного пробоя.

4. Тепловий вплив на полімер перегрітого розрядом газового вкраплення; термічне розкладання полімеру в мікрообластях і підвищення внаслідок цього процесу концентрації газових вкраплень (пор).

5. Розвиток дендритів (триїнгів) – розгалужених тонких трубочок, заповнених газом, який утворився внаслідок розкладання полімеру. Формування в області дендритів мікроударних хвиль, що призводять до механічного руйнування полімеру (механічна міцність полімеру, як і електрична,

знижується у процесі електричного старіння внаслідок радіолізу, зумовленого насиченням полімеру об'ємним електричним зарядом).

Переважаючий механізм електричного старіння (деградації) полімерів залежить від їх хімічного складу і побудови, а також від геометричних розмірів і форми зразків та виробів, що застосовуються як електрична ізоляція. Більшість із наведених механізмів електричного старіння розглядали в науковій літературі у зв'язку з електричним старінням полімерних плівок.

Унаслідок часткових розрядів виникає ерозія, тобто товщина плівки зменшується у межах впливу розрядів, що супроводжується газовиділенням, причому на поверхні полімеру в області ерозії з'являються як рідинні, так і кристалічні продукти електрохімічних реакцій. Під час дослідження ІЧ-спектрів полімерів, підданих іонізаційному старінню, виявляли нові смуги поглинання. Це свідчить про те, що у процесі старіння полімерів змінюється їх структура (деструкція), швидкість розвитку якої залежить від інтенсивності часткових розрядів, яка підвищується із частотою. З огляду на це з підвищенням частоти випробовуваної напруги довговічність виробів з полімеру зменшується.

Грунтовні дослідження механізмів ерозії полімерів показали, що ерозія виникає за безпосередньої дії часткових розрядів, тобто під час бомбардування полімеру електронами й іонами, прискореними електричним полем у зоні розряду, і за наявності кисню. Передбачено, що електронно-іонне бомбардування полімеру із зони мікророзряду сприяє утворенню в полімерних ланцюгах макрорадикалів, які потім вступають у хімічну реакцію з киснем повітря, руйнуючись до низькомолекулярних продуктів.

Дія часткових розрядів зазвичай обмежується тонким приповерхневим шаром діелектрика, оскільки енергія бомбардувальних електронів не дуже велика, тому вагоме значення мають також процеси радіолізу, не пов'язані з частковими розрядами. Сильні електричні поля під час своєї дії генерують у полімері іонні та вільнорадикальні стани підвищеної хімічної активності. Після вимикання поля ці молекулярні ушкодження частково релаксують, але можуть і нагромаджуватися, призводячи зрештою до

лавиноподібного нагромадження дефектів, які сегрегуються спочатку в мікроканали, а потім і в канали електричного пробою.

На молекулярні процеси, що розвиваються в полімерах під дією електричних розрядів, істотно впливають механічні деформації полімеру, які знижують інтенсивність рекомбінації та зшивання макрорадикалів і змінюють швидкість окисних реакцій. Навіть малі напруження розтягання (якщо вони не спричиняють орієнтації полімерних ланцюгів) збільшують швидкості окисно-деструктивних процесів і перешкоджають зшиванню полімерних ланцюгів, що суттєво змінює електричні характеристики полімерів і прискорює їх електричне старіння.

Водночас інтенсивність окисної деструкції полімерів у процесі радіаційного старіння може бути знижена орієнтаційним витяганням полімеру, внаслідок чого зростає щільність пакування полімерних ланцюгів, що утрудняє дифузію озону й кисню вглибину полімеру, тобто стійкість полімерів до старіння підвищується. Однак, якщо відбувається значне витягання, коли орієнтація довершена, а подальше витягання лише зменшує товщину зразка (з'являються мікро- і субмікротріщини), то дифузія озону та кисню вглибину зразка знову підвищується і стійкість полімерних діелектриків до радіаційного й електричного старіння різко зменшується.

10.7. Радіаційна стійкість діелектриків

Радіаційну стійкість матеріалу визначають як його здатність зберігати під час і після опромінення свої параметри на досить високому рівні. У зв'язку з широким розвитком космічної та лазерної техніки й атомної енергетики, використанням радіоактивних ізотопів і прискорювачів елементарних частинок усе частіше доводиться враховувати вплив на матеріали різних видів випромінювань, тому вивченню радіаційних властивостей матеріалів приділяють велику увагу.

Питання про взаємодію випромінювання з речовиною дуже важливе з погляду як теорії, так і практики. За рахунок випромінювання змінюються електричні властивості діелектрика, що зумовлює виникнення нових електричних явищ. Опромінення діелектриків високоенергетичними квантами

та частинками призводить до досить глибоких змін їх структури, електричної та механічної міцності, оптичних властивостей тощо. Під дією випромінювання, електричного поля та інших факторів деякі діелектрики самі здатні випромінювати.

Певним чином на діелектрики можуть діяти навіть промені видимого світла, внаслідок чого виникає фотопровідність, зумовлена дефектами структури, оскільки заборонена зона діелектриків занадто велика для фундаментальної фотопровідності. В органічних електроізоляційних матеріалах під дією інтенсивного потоку світлових променів прискорюються ефекти старіння. Ультрафіолетові промені впливають сильніше, ніж видимі промені, у результаті чого у багатьох полімерах знижуються механічна міцність і еластичність, у матеріалі утворюються тріщини, полімерні плівки відстають від підкладок тощо.

Ще сильніше впливають на діелектрики різні види іонізуючих випромінювань (рентгенівські й гамма-промені, потоки електронів, позитронів, альфа- і бета-частинок, протонів, нейтронів та ін.). Іонізуюче випромінювання взаємодіє з електронними оболонками та ядрами атомів, що призводить як до пружного, так і до непружного розсіювання частинок і квантів, тобто не тільки іонізуються атоми, але й збуджуються ядерні реакції, що теж може бути причиною радіаційних пошкоджень.

Діелектричні матеріали, які за звичайних умов характеризуються дуже низькою електричною провідністю, досить чутливі до дії іонізуючого випромінювання (радіації). Дія випромінювання γ -квантів, рентгенівських променів та швидких електронів на речовину визначається переважно процесами взаємодії між швидким первинним квантом або електроном і тими електронами, що містяться в електронних оболонках атомів або молекул. Незалежно від природи первинного випромінювання основними частинками, що діють на структуру діелектрика, є швидкі електрони, котрі в перші моменти перебування в речовині мають енергію, близьку до енергії випромінювання, яке проникає в діелектрик. У результаті іонізації атомів і молекул надалі утворюються *додаткові* пари електронів і позитивних іонів. Електрон, вибитий іонізацією, під час свого руху бере

участь у процесах зіткнення і поступово втрачає енергію. Однак утворена пара зарядів у зовнішньому електричному полі бере участь у процесах електропровідності, якщо її складові (позитивний іон і електрон) не рекомбінують одна з одною. Такі електрони та іони називають «вільними».

Отже, утворена радіаційна електропровідність в опромінюваному об'ємі діелектрика значно знижує електричний опір. У процесі опромінення діелектрика γ -променями або електронами радіаційна електропровідність зростає і досягає стаціонарного значення за малий час. Час установлення зміни властивостей залежить від структури матеріалу і потужності дози Φ опромінення, наприклад, для стекл він становить частки й одиниці секунд, а для полімерів – від одиниць до сотень секунд.

Неорганічні діелектрики характеризуються порівняно високою радіаційною стійкістю, наприклад, у разі опромінення слюди потоком швидких нейтронів її електроізоляційні властивості зберігаються аж до дози $5 \cdot 10^{18}$ нейтр/см². Радіаційна стійкість кераміки (електротехнічного фарфору, ультрафарфору, радіофарфору, корундової, стеатитової, рутилової та перовскітової кераміки) теж досить висока. Зростання діелек-

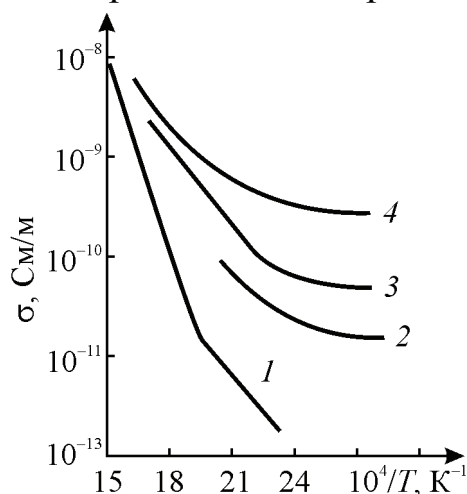


Рис. 10.20. Залежність питомої провідності фарфору від оберненої абсолютної температури:
1 – неопромінений зразок;
2, 3, 4 – зразок у полі опромінення потужністю 8, 18 і 90 А/кг відповідно

тричних втрат у кераміці спостерігається вже за потоків 10^{17} нейтр/см², але діелектрична проникність за такої радіації ще залишається незмінною. Питома електрична провідність керамічних діелектриків під час опромінення може підвищуватися на кілька порядків, а електрична міцність – необоротно знижуватися.

Температурні залежності питомої провідності фарфору як без опромінення, так і під дією реакторного випромінювання різної потужності подано на рис. 10.20. Характерний злам на залежності $\ln \sigma(10^4/T)$, що свідчить про електронну (високотемпературну) та домішкову або іонну (низь-

котемпературну) електропровідність, виникає тільки в неопромінюваних зразках. У разі значного підвищення дози радіації за рахунок пошкодження структури суттєво підвищується провідність, і не можна розрізнити різних механізмів провідності – зламу на характеристиці $\ln\sigma(10^4/T)$ вже немає.

Припинення опромінення супроводжується поступовим зниженням провідності діелектрика. Більше того, з підвищенням робочих температур радіаційна стійкість керамічних матеріалів зростає через тепловий відпал дефектів, які виникають під час опромінення. Треба також зауважити, що у стеклах, завдяки їх більш неупорядкованій структурі, зміни фізичних властивостей під впливом радіації значно менші, ніж у керамічних матеріалів. Загалом радіаційна стійкість стекол залежить від їх хімічного складу, структури (високу радіаційну стійкість мають ситали), а радіаційна стійкість керамічних матеріалів залежить від стійкості до опромінювання тих оксидів, які входять до складу кераміки. Наприклад, надто високою радіаційною стійкістю характеризується кераміка з ZrO_2 і TiO_2 , оскільки зберігає свої властивості аж до доз близько 10^{20} нейтр/см².

Органічні діелектрики (полімери) менш стійкі до впливу радіації. Зміни, що відбуваються в полімерах під дією різних видів іонізуючого випромінювання (швидких електронів, гамма-променів, рентгенівських променів, змішаного випромінювання ядерних реакторів), майже однакові. З електричних властивостей полімерів найбільш вираженим вважають підвищення електропровідності (рис. 10.21).

У разі високої потужності поглиненої дози Φ залежність питомої провідності на графіку, побудованому в напівлогарифмічних координатах, спостерігають злам за деяким граничним значенням потужності дози (рис. 10.19), який свідчить про певне обмеження щодо утворення нових носіїв заряду в радіаційно пошкодженій структурі полімеру.

Варто зауважити, що в полімерах іонізувальне випромінювання може впливати на властивості у протилежних напрямках, унаслідок чого відбу-

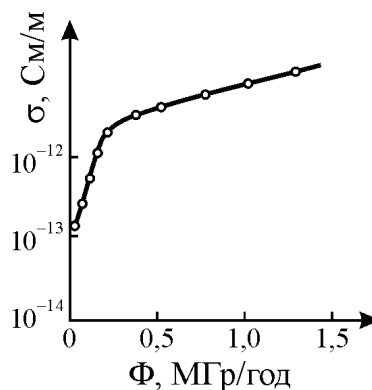


Рис. 10.21. Залежність питомої провідності полістиролу від дози опромінення

ваються зшивання полімерних ланцюгів та їх деструкція. Який із цих процесів переважає – залежить від виду полімеру, що визначає результуючу зміну властивостей речовини через опромінювання. Так, у целюлозі та її похідних переважають процеси деструкції у разі опромінення, в результаті чого ці полімери можуть навіть повністю зруйнуватися, а вироби з них розсіпатися в порошок. Навпаки, в поліетилені та близьких до нього полімерах за певних доз опромінення відбуваються процеси зшивання, тому спостерігаються зміни, що *поліпшують властивості* полімеру (підвищується температура розм'якшення, зростає механічна міцність і навіть досягається неплавкість). Наявна галузь технології матеріалів – *радіаційна технологія*, метою якої є поліпшення властивостей матеріалів та виробів на їх основі за рахунок дозованого опромінення, що дозволяє значно розширити асортимент промислових діелектричних матеріалів.

Створення об'ємних електричних зарядів у діелектрику в процесі його опромінення іонізуювальним випромінюванням зумовлено їх стабілізацією на локалізованих рівнях захоплення – пастках електронів. Поблизу поверхні нерухомі іонізовані атоми діелектрика або напівпровідника ста-

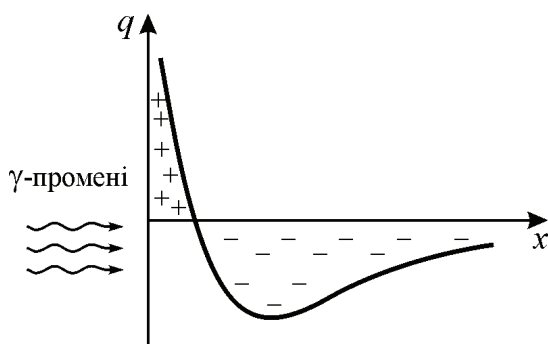


Рис. 10.22. Розподіл заряду по товщині за густиною і полярністю у діелектрику під дією гамма-опромінення (ефект Комптона)

ють позитивними іонами, оскільки електрони набувають імпульсу, під дією якого рухаються вглиб матеріалу. Розподіл об'ємного заряду в діелектрику, що опромінюється потоком γ -променів, показано на рис. 10.22. У приповерхневому шарі діелектрика (з боку потоку опромінення) утворюється хмара позитивних зарядів, а глибше в об'ємі зосереджується негативний заряд.

Утворені таким чином заряди взаємодіють між собою і створюють високі механічні напруження в опромінюваному діелектрику. В разі тривалого опромінення діелектрика великими дозами внутрішні електричні поля, створені зарядами, перевищують електричну міцність діелектрика, що призводить до електричного розряду

(пробою), а отже, до порушення механічної міцності опромінюваного діелектрика, тобто його руйнування, як під дією механічного навантаження.

За підвищеної температури процеси викидання захоплених на пастки електронів і їх рекомбінації з «нерухомими» іонами речовини значно прискорюються. З огляду на це, якщо опромінений діелектрик нагріти й витримати деякий час за підвищеної температури, то об'ємні заряди швидко рекомбінують, і до діелектрика повернуться його первинні властивості.

На практиці заряджені прискореними електронами діелектрики, які називають радіоелектретами, використовують як активні елементи у деяких приладах радіоелектроніки, наприклад у мікрофонах, телефонах, кнопкових номеронабирачах. Радіоелектретний стан у діелектриках може зберігатися за нормальних умов десятки років.

Узагальнення

1. У сильному електричному полі у разі досягнення деякого порогового значення напруженості в діелектрику відбувається електричний пробій: значення струму через діелектрик катастрофічно підвищується і крізь нього проходить електричний розряд (іскра або дуга).

2. Основним фізичним механізмом першої стадії пробою (втрати електричної міцності) є ударна іонізація електронами, внаслідок якої стрімко збільшується концентрація носіїв заряду за рахунок виникнення електронної лавини. Таку форму пробою діелектриків називають *електронним пробоєм*.

3. Особливістю пробою є не тільки лавинне підвищення струму та електричної напруги, але і *стрибкоподібний* характер залежності $j(E)$ за значенням $E = E_{\text{пр}}$ (струм прямує в нескінченність).

4. Електронний пробій характеризується дуже малим часом розвитку процесів втрати електричної міцності. Пробивна напруга не залежить від температури, частоти зміни поля і властивостей навколишнього середовища. Зазвичай електронна лавина ініціює стример, що поширюється за участю процесів фотоіонізації. У разі малої товщини діелектрика електронний пробій стає багатолавинним.

5. У газах пробій може бути як багатолавинним, так і однолави́нним.

Багатолавинний пробій пояснює теорія Таунсенда, де розглянуто ударну іонізацію електронами (α -процес), іонізацію іонами (β -процес) та емісію вторинних електронів із катода (γ -процес). Від напруженості поля залежать усі коефіцієнти (α , β та γ), але пробій виникає за умови, що іонізаційне наростання $\gamma n_0(e^{\alpha d} - 1) \rightarrow 1$.

Однолави́нний пробій ініціює стример – потік позитивного об’ємного заряду, що виникає біля анода і рухається в газах під дією електричного поля. Цей потік порушує однорідність електричного поля, втягує в себе електрони і поширюється за рахунок процесів фотоіонізації.

6. Оптичний пробій – перехід речовини у стан плазми в результаті інтенсивної іонізації під дією електромагнітного поля оптичної частоти. Оптичні розряди ініціюються потужним лазерним випромінюванням. Для спостереження цього ефекту в повітрі необхідна інтенсивність світла близько 10^{11} Вт/см², яка відповідає полю $E \approx 6 \cdot 10^8$ В/м.

7. У рідинах на електричні властивості значною мірою впливають різні домішки: розчини і рідкі суспензії, колоїдні й тверді частинки, а також розчинений газ. У зв’язку із цим неможливо точно назвати значення електропровідності або діелектричних втрат для певного рідкого діелектрика, оскільки ці параметри змінюються залежно від наявності в рідині навіть малої концентрацій важкоконтрольованих домішок. Із цих самих причин у рідких діелектриках, окрім електронного пробою (пов’язаного з ударною іонізацією електронами та утворенням електронних лавин), можливі й інші механізми пробою, зумовлені наявністю домішок, які істотно (на порядок і більше) знижують значення пробивної напруженості порівняно з напруженістю електронного пробою.

8. У кристалах електронний пробій, окрім великого значення $E_{пр}$, має малий час розвитку першої стадії пробою. Процеси, що призводять до втрати електричної міцності, встигають розвиватися за час близько $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с в об’ємних зразках (у разі однолави́нного механізму пробою) і за $10^{-5} \dots 10^{-6}$ с у тонких плівках (де виникає багатолавинний механізм втрати електричної міцності). Значення $E_{пр}$ мало залежить від темпера-

тури, не залежить від частоти змінного електричного поля, від товщини зразка (за винятком зразків дуже малої товщини, оскільки в тонких плівках механізм пробією змінюється). Канали пробією у кристалах прямолінійні й орієнтовані відповідно до кристалофізичних осей. Значення $E_{пр}$ у кристалах проявляє анізотропію.

9. У тонких плівках одна електронна лавина не може створити біля анода досить потужного позитивного об'ємного заряду, який міг би покласти початок розвитку стримера. Однак такий об'ємний заряд можуть спричинити кілька послідовних лавин, якщо вони розвиваються майже в одній і тій самій області діелектричної плівки, таким чином характер пробією стає багатолавинним. Унаслідок цього значно (на два порядки) збільшується час розвитку пробією, оскільки між лавинами, які потрапляють в одну область анода, неминуче відбувається часова затримка (статистичне запізнювання). Ефект підвищення електричної міцності в тонких діелектричних шарах використовують у мікроелектроніці у структурах типів «метал–діелектрик–метал» (МДМ) і «метал–діелектрик–напівпровідник» (МДН), де завдяки електродам забезпечено прийнятне тепловідведення, і пробій має електронний характер. Однак безмежно зменшувати товщину діелектричної плівки зі збереженням низьких електропровідності й електричної міцності неможливо. У плівках завтовшки до 10 нм (0,01 мкм) стрімко підвищується електропровідність – це квантовий ефект тунелювання електронів крізь тонкий діелектричний шар.

10. Оптичному (лазерному) пробією прозорих діелектриків сприяє наявність дефектів та самофокусування лазерного променя в діелектрику. Поблизу дефектів структури утворюється іонізаційна хвиля або відбувається локальне розігрівання, що руйнує діелектрик. Самофокусування світла – явище концентрації поля світлової хвилі в нелінійному середовищі, показник заломлення якої залежить від інтенсивності поля. Внаслідок нелінійної зміни електронної поляризації речовини показник заломлення середовища *підвищується* зі збільшенням поля. Структура лазерного імпульсу така, що максимум інтенсивності світла припадає на центральну ділянку променя.

11. Електротепловий пробій виникає у разі втрати твердим діелектриком теплової стійкості, коли виділення тепла в сильному полі за рахунок електропровідності або діелектричних втрат відбувається настільки інтенсивно, що не може бути компенсоване процесами тепловідведення. Пробивна напруга у разі цієї форми пробою знижується з підвищенням температури і частоти електричного поля.

12. Електрохімічні реакції у твердих діелектриках, що призводять до необоротних змін їх властивостей та суттєво знижують електричну міцність і надійність електричної ізоляції, називають *електричним старінням* (деградацією). У неорганічних діелектриках старіння відбувається переважно у постійному електричному полі й зумовлене утворенням структурних дефектів, що сприяють зростанню електричного струму. В полімерах старіння відбувається переважно у змінних полях за рахунок виникнення часткових розрядів у газових вкрапленнях, які призводять до ерозії поверхні полімерних плівок або до розвитку дендритів у об'ємі полімерної ізоляції.

13. Радіаційну стійкість матеріалу визначають як його здатність зберігати під час і після опромінення свої параметри на досить високому рівні. Опромінення діелектриків високоенергетичними квантами та частинками приводить до глибинних змін їх структури, а також до зміни електричної та механічної міцності, оптичних властивостей тощо. Неорганічні діелектрики характеризуються порівняно високою радіаційною стійкістю. Органічні діелектрики (полімери) менш стійкі до впливу радіації. Створення об'ємних електричних зарядів у діелектрику в процесі його опромінення іонізуювальним випромінюванням зумовлено їх стабілізацією на локалізованих рівнях захоплення – пастках електронів.

Контрольні запитання

1. Що означає поняття «електрична міцність»?
2. Опишіть основний фізичний механізм першої стадії пробою.
3. Які визначальні особливості пробою газів, рідин і твердих діелектриків?
4. Як електрична міцність залежить від часу експозиції?
5. За яких умов розвивається однолавинний пробій?
6. За яких умов розвивається багатолавинний пробій?
7. Опишіть основні механізми таунсендівської теорії пробою.
8. Опишіть механізм стримерної теорії пробою.
9. Коли відбувається оптичний пробій?
10. За якими механізмами реалізується пробій рідких діелектриків?
11. Наведіть основні характеристики електронного пробою.
12. Яку роль відіграє електрон-фононна взаємодія у механізмі пробою кристалів?
13. Чим зумовлена висока електрична міцність тонких плівок?
14. Наведіть основні характеристики електротеплового пробою.
15. Охарактеризуйте електротермомеханічний пробій.
16. Від чого залежить довговічність неорганічного діелектрика у разі електрохімічного пробою?
17. Від чого залежить довговічність полімерного діелектрика у разі електрохімічного пробою?
18. Які механізми радіаційного пошкодження органічних діелектриків?
19. Які механізми радіаційного пошкодження неорганічних діелектриків?

Післямова

У підручнику подано основи сучасної фізики діелектриків як речовин з особливою поведінкою в електричному полі, оскільки в них відбувається локально обмежене зміщення електричних зарядів – *поляризація*, й одночасно фактично немає переміщення зарядів крізь речовину – *електропровідності*. До діелектриків належать усі гази, багато рідин, а також монокристали, полікристали, кераміка, стекла, композити, аморфні та деякі інші речовини, які складаються з нанокристалічних частинок.

У підручнику розглянуто передусім тверді діелектрики та лише частково описано властивості газів і рідин. За нормальних умов електропровідність діелектриків нижча від 10^{-10} См/м, тому в них може довгий час бути електростатичне поле, а у змінному полі реактивний струм електричного зміщення значно перевищує активний струм електропровідності. Крім того, діелектрики – це єдино можливе середовище для поширення електромагнітного поля на значні відстані.

Зонна теорія стосується лише кристалічних діелектриків, що, як і інші кристали, становлять сукупність дуже великої кількості структурних одиниць – атомів, іонів або молекул, сильно пов'язаних один з одним. На природу твердого тіла лише до певної міри впливають індивідуальні властивості атомів, з яких це тіло складається, але дуже важливе «*оточення*» цих атомів – кристалічна ґратка, тому для фізики твердих тіл (і діелектриків включно) потрібно використовувати методи, які дають змогу зрозуміти поведінку системи багатьох частинок. Тверде тіло – це система сильно взаємодійних частинок, але для спрощення теорії твердих тіл постає завдання звести їх характеристику до опису систем слабо взаємодійних квазічастинок. У діелектриках до таких квазічастинок передусім належать фони, фотони та електрони, іноді розглядають також полярони і маґнони.

Швидкість руху атомів або іонів у твердому тілі мала, порівняно зі швидкістю електронів, тому, розглядаючи рух електронів, атоми чи іони можна вважати нерухомими – *адіабатичне наближення*, точність якого визначається параметром $(m_e/M_a)^{1/2}$ – відношенням маси електрона m_e до маси атома (або іона) M_a . Аналіз рівняння Шредінґера для електрона у

кристалі (теорема Блоха) показує, що хвильова функція в цьому разі залежить від деякого вектора k , модуль якого має розмірність оберненої довжини, тому розглядають обернену ґратку і *квазіімпульс*, які дають змогу опанувати багато аспектів електронної теорії твердих тіл. Значно спростити опис руху електронів у кристалі дозволяє також поняття *ефективної маси*, яку треба надати електрону, щоб його рух у кристалі під дією зовнішньої сили мав форму другого закону Ньютона.

Енергетичний спектр електронів (залежність їх енергії від імпульсу) складається з дозволених і заборонених енергетичних зон. Дозволеними вважають енергії електронів на валентних зв'язках (*валентна зона*), а також для першого збудженого стану валентних електронів – *зона провідності*. У металах ці зони перекриваються, а у напівпровідниках і діелектриках між валентною зоною й зоною провідності є *енергетична щілина* E_g , або *заборонена зона*. У забороненій зоні немає хвильових станів електронів, та її можна розглядати як енергетичний бар'єр між електронами, пов'язаними на валентних рівнях, і вільними електронами у ґратці, яким відповідає зона провідності. Для кристалічних діелектриків ширину забороненої зони електронного спектра вважають більшою за 3 еВ.

Квазічастинки. Електрони у діелектричному кристалі, як і електронні вакансії (дірки), становлять електрично заряджені збуджені стани, що охоплюють взаємодією певні мікроділянки кристалічної ґратки й у цьому розумінні є колективними станами – квазічастинками. Ці взаємодії визначають електричні й теплові властивості речовини, тому, щоб пояснити особливості твердих тіл, вважають, що в жорсткій регулярній кристалічній структурі приховані інші, мобільні стани, які нагадують за властивостями основні агрегатні стани речовини: гази квазічастинок, квантові рідини (електрони в металах) і навіть електронно-діркову плазму (в напівпровідниках). Квазічастинки – це колективні рухи великої кількості частинок твердого тіла (наприклад, коливання атомів кристалічної ґратки – фонони). Хоч у кожному коливанні беруть участь дуже багато атомів, цей рух має атомний масштаб. Для квазічастинок, кількість яких у будь-якому стані необмежена, діє статистика Бозе–Ейнштейна, і такі частинки нази-

вають *бозонами*. Якщо ж частинки підпорядковуються принципу Паулі (тобто у певному стані може перебувати лише одна частинка), то для них діє статистика Фермі–Дірака, а частинки називають *ферміонами*.

До ферміонів належать передусім електрони та дірки, які у кристалі є зарядженими колективними збудженнями і мають різну (зокрема анізотропну) ефективну масу. Серед бозонів до діелектриків мають відношення *фотони*, тобто електромагнітні хвилі, що можуть поширюватись як у вакуумі, так і у кристалі-діелектрику; *фонони* – пружні хвилі у кристалах, основний тепловий резервуар твердого тіла; *магнони* – спінові хвилі, наявні у феромагнетиках, антиферомагнетиках, феримагнетиках. Є явища, в яких беруть участь багато квазічастинок. Наприклад, теплоту переносять і фонони, й електрони, і магнони, але перенесення електричного заряду реалізують здебільшого електрони, а за магнітний момент феромагнетиків відповідають магнони. Прикладом колективного руху в кристалах є електронне збудження атома або молекули, яке виникає, наприклад, за рахунок поглинання кванта світла та не локалізується у певній комірці кристала, а рухається з комірки в комірку у вигляді *екситону Френкеля*, середня енергія якого така сама, що й енергія збудженого стану окремого атома.

Електрична поляризація (зміщення зарядів у полі) є головною властивістю діелектриків. Для опису поляризації вводять вектор поляризованості P , числове значення якого дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлене відповідно до особливостей симетрії діелектрика й напрямку електричного поля в діелектрику E . В ізотропному діелектрику вектори P і E колінеарні, а в анізотропному напрямки цих векторів можуть відрізнитися. Макроскопічне поле в діелектрику менше, ніж у вакуумі, оскільки створюється лише вільним зарядом на електродах, не скомпенсованим поляризацією, яка зв'язує частину від повного електричного заряду. З огляду на це вектор електричної індукції D характеризує саме повний заряд на електродах – за аналогією з вектором $E_{\text{вак}}$, що описує електричне поле у вакуумному конденсаторі. Вектори P , D і E пов'язані простим співвідношенням, яке можна отримати в макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за

фізично нескінченно малим об'ємом і дуже малим часовим інтервалом; для діелектриків – за відносною магнітною проникністю $\mu = 1$, як у вакуумі. З рівнянь Максвелла можна також знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

Найбільш важливою макроскопічною характеристикою діелектриків вважають відносну (до вакууму) діелектричну проникність $\epsilon > 1$, яка залежить від багатьох умов. Оскільки різні види поляризації певною мірою інерційні, то діелектрична проникність залежить від частоти. У зв'язку із цим розрізняють статичну і динамічну діелектричну проникність, для п'єзоактивних діелектриків – діелектричну проникність механічно затисненого і механічно вільного діелектрика, для полярних діелектриків – ізо-термічну й адіабатичну діелектричну проникність. Унаслідок анізотропії деяких діелектриків значення їх діелектричної проникності можуть відрізнятися в різних напрямках.

Термодинамічний розгляд явища поляризації діелектрика дає змогу обчислити вільну енергію поляризації, зміну повної енергії, ентропії та інших термодинамічних функцій; простежити енергетичні перетворення в *полярних* діелектриках, що становить інтерес тоді, коли діелектрична проникність не постійна, а залежить від температури і напруженості електричного поля.

Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової та об'ємно-зарядової поляризації, за яких виникає зміщення в електричному полі локально зв'язаних електронів, іонів або диполів. Пружна (деформаційна) поляризація майже не залежить від температури та є найменш інерційним видом поляризації, тому зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків. Електронна пружна поляризація, тобто деформація електронних оболонок атомів, молекул або іонів у електричному полі, є загальним механізмом поляризації для всіх діелектриків. Іонна пружна поляризація характерна лише для тих діелектриків і напівпровідників, у яких виражений іонний характер зв'язку в молекулах або кристалічній ґратці. Пружна дипольна поляризація відбувається лише тоді, коли в зовнішньому елек-

тричному полі виникає змушена зміна напрямку орієнтації пружно (спонтанно) зв'язаних диполів.

Механізми *теплової* (релаксаційної) поляризації, яка проявляється тоді, коли диполі, іони або електрони слабо зв'язані у структурі діелектрика, зумовлені передусім структурними дефектами діелектриків. Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити теплові перескоки, переміщаючись на відстань, наближену до атомних розмірів. Теплова поляризація значно більш інерційна, ніж пружна.

Міграційна (об'ємно-зарядова) поляризація – додатковий механізм поляризації, що відбувається у твердих тілах з макроскопічно неоднорідною структурою. Причинами виникнення такої поляризації є наявність шарів або мікрообластей з різною провідністю чи напівпровідних вкраплень у технічних діелектриках. Ця поляризація найбільш низькочастотна.

Діелектричні втрати і діелектрична дисперсія. Діелектричні втрати (поглинання) становлять ту частину електричної енергії, яка у змінному електричному полі переходить у теплоту. Кількісний опис діелектричних втрат охоплює кілька параметрів: тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$, коефіцієнт втрат $\varepsilon\operatorname{tg}\delta$ і питому потужність втрат p . Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних явищ, що зумовлюють дисипацію електричної енергії в діелектрику, зокрема запізнювання різних механізмів поляризації: міграційної (на частотах $10^{-3}\dots 10^3$ Гц), теплової (на частотах від 1 кГц до 10 МГц) і пружної (на терагерцевих частотах). Запізнювання поляризації приводить до зниження ε' і частотного максимуму втрат ε'' . Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати *комплексною діелектричною проникністю* $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, яку в разі теплової поляризації розраховують за релаксаційним рівнянням Дебая, а у разі пружної – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

Дисперсія діелектричної проникності – взаємозумовлена зміна дійсної ε' та уявної ε'' частин комплексної проникності ε^* зі зміною частоти. Основною властивістю дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ є співвідношення Крамерса–

Кроніга, яким має задовольняти будь-яке дисперсійне рівняння. У широкому діапазоні частот і в різних кристалографічних напрямках у діелектриках зазвичай виникає кілька ділянок дисперсії $\epsilon^*(\omega)$, які утворюють *діелектричний спектр*. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ϵ' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $d\epsilon'/d\omega < 0$). Розмиті релаксаційні спектри можна описати за допомогою різних емпіричних формул і моделі нормально розподілених релаксаторів. Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $d\epsilon'/d\omega > 0$. Розширення резонансного спектра може спричинятися як зростанням згасання модельного осцилятора (який окреслює дисперсію), так і розподілом осциляторів у діапазоні частот.

Електроперенесення заряду (електропровідність) теж впливає на діелектричні втрати. У кристалах виникають різні типи руху частинок, зокрема *макроскопічний рух заряджених частинок* (електронів та іонів), який може привести до провідності. Якщо немає зовнішніх полів, то вільні носії заряду під дією теплових коливань рухаються хаотично, але у разі ввімкнення електричного поля (градієнта потенціалу) за наявності градієнта температур на хаотичний рух накладається *напрявлене перенесення* зарядів – електричний струм. Залежно від фізичної природи носіїв заряду електропровідність діелектриків може бути електронною, іонною, поляронною і моліонною. Механізм перенесення заряду в електричному полі поділяють на *дрейфовий* (для електронів і поляронів великого радіуса), *стрибковий* (для поляронів малого радіуса та іонів) і дифузійний (для електронів, поляронів, іонів).

Значення питомої електропровідності діелектриків σ залежить як від концентрації, так і від рухливості носіїв заряду. Висока поляризованість деяких діелектриків, з одного боку, знижує значення провідності, оскільки сповільнює рух носіїв заряду внаслідок їх автолокалізації, тобто носії заряду оточуються зміщеннями іонів кристалічної ґратки (у твердих тілах) або зв'язуються з молекулами чи атомами (у рідинах і газах); з другого боку, вона послаблює сили кулонівської взаємодії заряджених частинок, тим самим підвищуючи ймовірність генерації вільних носіїв заряду, тобто приводить до зростання їх концентрації, а отже, і провідності. У разі іонної

провідності переноситься не лише електричний заряд, але й частина речовини діелектрика. Носії негативного заряду (аніони) осідають і розряджаються біля анода, а носії позитивного заряду (катіони) осідають біля катода.

Електропровідність діелектриків залежить від багатьох факторів, зокрема від $\sigma(T, E, \omega)$, й експоненціально зростає з підвищенням температури та у сильних електричних полях, оскільки збуджуються нові носії заряду. В широкій смузі порівняно низьких частот ($10^{-2} \dots 10^8$ Гц) значний внесок у провідність робить запізнена поляризація, внаслідок чого провідність зі зростанням частоти підвищується, але на дуже високих частотах, внаслідок інерційності носіїв заряду – знижується.

Електричний пробій є наслідком зростання електропровідності в сильних полях. У разі досягнення деякого порогового значення напруженості електричного поля $E_{\text{пр}}$ значення струму, який проходить крізь діелектрик, катастрофічно зростає і виникає локальний електричний розряд, який призводить до механічного руйнування діелектрика. Основним фізичним механізмом пробію є ударна іонізація діелектрика прискореними у полі електронами, внаслідок якої стрімко збільшується концентрація носіїв заряду і виникає електронна лавина. *Електронний пробій* характеризується дуже швидким розвитком процесів втрати діелектриком його електричної міцності. Канали пробію у кристалах прямолінійні й орієнтовані відповідно до кристалофізичних осей. Значення $E_{\text{пр}}$ у кристалах проявляє анізотропію. Зазвичай електронна лавина ініціює стример, який поширюється за участю процесів фотоіонізації. У разі малої товщини діелектрика електронний пробій стає багатолавинним.

Електротепловий пробій виникає у разі втрати твердим діелектриком теплової стійкості, коли виділення тепла в сильному полі за рахунок електропровідності або діелектричних втрат відбувається настільки інтенсивно, що не може бути компенсованим процесами тепловідведення. Електрохімічні реакції у твердих діелектриках, що призводять до необоротних змін їх властивостей та суттєво знижують електричну міцність і надійність електричної ізоляції, називають *електричним старінням* (деградацією). У неорганічних діелектриках старіння проходить переважно у по-

стійному електричному полі й зумовлене утворенням структурних дефектів, що сприяють підвищенню електричного струму. В полімерах старіння відбувається переважно у змінних полях за рахунок виникнення часткових розрядів у газових вкрапленнях, які призводять до ерозії поверхні полімерних плівок або до розвитку дендритів у об'ємі полімерної ізоляції.

Дефекти структури значно впливають на пробій, електропровідність, діелектричні втрати й інші властивості діелектриків, оскільки з певних причин у реальних кристалах далеко не завжди атоми або іони розміщуються в ідеальному порядку (який відповідає мінімальній енергії). Нерегулярне розміщення атомів у кристалічній ґратці (атоми у міжвузлях, вакансії, дислокації, межі між окремими кристалітами) називають *дефектами* кристалічної ґратки. У місцях виникнення дефектів енергія кристала підвищена, але за нормальних умов іони або атоми не можуть перешикуватися і створити енергетично більш вигідну регулярну конфігурацію. Для цього дефектним атомам (іонам) довелося б здолати великі потенціальні бар'єри порівняно з динамічною тепловою енергією їх руху, який залежить від температури та дорівнює kT .

Для електропровідності важливі не тільки домішкові іони, але й структурні *вакансії*, коли у атомів у деяких вузлах немає кристалічних ґраток. Якщо на вакантний вузол перескакує сусідній атом, то вакансія переміщається на місце, що звільнилося. Роль вакансій дуже велика в дифузії атомів чи іонів у твердих тілах, оскільки для того, щоб вакансія перемістилася, атом має подолати значний потенціальний бар'єр, тому за низьких температур ці процеси поодинокі, й коефіцієнт дифузії швидко наближається до нуля зі зниженням температури.

Регулярна структура кристалів порушується не лише статично – дефектами, але й *динамічно* – у разі будь-якого руху атомів. Атоми й іони коливаються й обертаються навколо своїх *рівноважних станів*, які зазвичай описує модель осцилятора. За порівняно високої температури атоми можуть коливатися так сильно, що втрачають рівноважний стан і перестрибують або у простір між атомами (у цьому разі йдеться про атоми в міжвузлях), або у випадково вільні сусідні рівноважні стани. Такі пере-

скоки за кімнатних і більш низьких температур відбуваються досить рідко, але стають частішими з наближенням до температури плавлення кристала. З підвищенням температури амплітуда коливань атомів зростає, і, коли досягає близько 5 % від міжатомної відстані, кристал зазвичай плавиться.

Структура. *Монокристали* характеризуються майже ідеальною впорядкованістю внутрішньої побудови, тому кристали описують тривимірною (3D) періодичною просторовою структурою. Характерним для кристалів є трансляційне впорядкування, коли елементарна комірка з кількох атомів «нескінченно» транлюється в усіх напрямках, створюючи регулярну кристалічну ґратку. *Полікристали* складаються з великої кількості кристаликів (кристалітів). Макроскопічна структура полікристалів здається неупорядкованою, але її мікроскопічні складові (кристаліти, блоки) становлять малі кристалики з певно вираженою мікроскопічною структурою і властивостями, притаманними для великого монокристала. *Склоподібний* та *аморфний* стани твердих діелектриків характеризуються не далекою (трансляційною) симетрією, а лише близьким порядком у розміщенні атомів.

Для *двовимірних* (2D) систем строго впорядкована структура наявна тільки у площині. Якщо ж така планарна система у діелектричному або напівпровідниковому кристалі нановимірна за товщиною та багаторазово повторюється (створюючи надструктуру), то за її електронними властивостями можна характеризувати «квантову яму», яка теж характеризує 2D-наноструктури. До *одновимірних* (1D) наноструктур належать лінійні системи, в яких трансляційне впорядкування здійснюється лише вздовж одного напрямку. Відомі також системи, в яких розміри вздовж усіх трьох напрямків є співвідносними з відстанню між атомами. Такі *нульвимірні* (0D) системи можуть бути «квантовими точками», в яких упорядковано лише $10 \dots 10^3$ атомів.

Симетрія. Створення кристалічних та інших упорядкованих тіл з атомів супроводжується зниженням енергії порівняно з невзаємодійними атомами. Мінімальній енергії відповідає лише певне розміщення атомів (іонів, молекул) один відносно одного, що супроводжується істотним

перерозподілом електронної густини між частинками. Кристалізація речовини, тобто перетворення неупорядкованої сукупності атомів (рідини або газу) в регулярні кристалічні ґратки, зумовлена прагненням системи атомів зменшити енергію зі зниженням температури. Структура кристала визначається силами, що діють між атомними частинками, а природа цих сил – квантовою механікою.

Періодичне розміщення атомів у просторі передбачає певну класифікацію типів симетрії кристала. Визначення симетрії кристалічних структур стає складною проблемою, оскільки елементарна комірка складається з десятків атомів або іонів. Симетрія кристала – набір віртуальних операцій, після виконання яких кристал переходить сам у себе. Розрізняють елементи симетрії: повертання навколо осей симетрії, зображення у площинах симетрії (гвинтові осі, площини дзеркального ковзання і трансляції).

Поєднання поворотних елементів симетрії (осей, зображень) із трансляціями обмежує варіанти розміщення атомів. Наприклад, у кристалах наявні лише осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого рангів (вісь першого порядку тривіальна). За точковою симетрією всі кристали мають належати до одного з 32 класів. Усі можливі типи просторової симетрії структур кристалічних ґраток (їх 230) визначив кристалограф Федоров. Такий далекий порядок, що стосується лише ідеально впорядкованих кристалів, вважають макросиметрією. На у практиці регулярний порядок розміщення найближчих атомів (мікросиметрія) порушується як динамічно, так і квазістатично.

Низька симетрія полярних кристалів зумовлює їх особливі поляризаційні властивості. Наприклад, у структурі *піроелектриків* і *електретів* обов'язково є полярна вісь, що унеможливорює наявність центра симетрії. Оскільки поляризованість піроелектрика є спонтанною (мимовільною), то її вважають енергетично вигідною для цієї кристалічної структури. Натомість в електретах поляризований стан створено штучно, він є метастабільним, тому поляризацію електрета називають *залишковою*.

Відмінність між електретом і піроелектриком можна встановити експериментально. У разі зміни температури в електричному колі з увім-

кненим піроелектриком реєструють піроелектричний струм, що змінює напрямок залежно від того, здійснюється нагрівання чи охолодження. Для піроелектрика це випробування може відбуватися *безліч разів*, на відміну від електрета, в якого явище здійснюється *одноразово* (за рахунок його деполяризації) та є необоротним; у замкненому електричному колі в електрета також з'являється електричний струм.

Сегнетоелектрики, які становлять підгрупу піроелектриків, називають нелінійними піроелектриками, в яких напрямок спонтанної поляризації може бути зміненим зовнішнім електричним полем, тоді як у лінійних піроелектриках зовнішнє електричне поле аж до електричного пробою (або плавлення) змінити напрямок спонтанної поляризації не може.

Обов'язковою умовою прояву діелектриком *п'єзоелектричних* властивостей (із 32 класів кристалів 20 класів потенційно можуть бути п'єзоелектриками; винятки з цього правила трапляються рідко) є те, що немає центра симетрії структури. У нецентросиметричних кристалах завдяки особливостям структури проявляється як лінійний електромеханічний (п'єзоефект), так і лінійний електрооптичний ефект (Поккельса). Поняття «п'єзоелектрик», «електрет», «піроелектрик» та «сегнетоелектрик» пов'язані так: будь-який монокристал сегнетоелектрик є і піроелектриком, і п'єзоелектриком, водночас будь-який піроелектрик є п'єзоелектриком (але не навпаки), так само будь-який електрет проявляє п'єзоелектричні (але не піроелектричні) властивості, а з будь-якого піроелектрика можна виготовити електрет, якщо знизити його електропровідність.

Механічні властивості твердих тіл відповідають *внутрішнім зв'язкам* між молекулами, атомами чи іонами речовини. До основних механічних властивостей належать такі: пружність, міцність, твердість, в'язкість тощо; залежно від симетрії дії зовнішніх механічних сил – лінійно-напружений, площинно-напружений та об'ємно-напружений стани, а також напруження чистого зсуву та гідростатичний тиск. Унаслідок зовнішнього напруження виникає деформація, яка, згідно із законом Гука, прямо пропорційна механічному напруженню й може бути одновимірною, двовимірною або тривимірною.

Для діелектричних пристроїв електроніки найбільш важливою механічною властивістю вважають *пружність* (яка залежить від сили зв'язку атомів) та *швидкість пружних хвиль* у кристалах (на яку, крім пружності, впливає питома густина). Поширення одновимірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у твердих тілах, а також резонансні властивості твердих стрижнів, балок, мембран теж описують за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені п'єзоелектричним чи магнітострикційним методом пружні хвилі широко використовуються у сучасних акустoeлектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

Теплові властивості твердих тіл зумовлені *внутрішньою енергією руху* молекул, атомів та електронів і характеризуються теплоємністю, теплопровідністю й термічним розширенням. *Теплоємність* – це здатність накопичувати теплову енергію в матеріалі під час нагрівання. Розглянуто кілька теорій ґраткової теплоємності твердого тіла: по-перше, закон сталості теплоємності Дюлонга–Пті, виведений із класичних уявлень і з певною точністю справедливий лише для нормальних і підвищених температур; по-друге, квантова теорія теплоємності Ейнштейна – перша вдала спроба застосування квантових законів до опису низькотемпературної теплоємності; по-третє, квантова теорія теплоємності Дебая, яка краще узгоджується з експериментами за низьких температур, ніж теорія Ейнштейна; по-четверте, динамічна теорія кристалічної ґратки Борна (як найбільш досконала спроба описати динаміку кристалічної ґратки), що охоплює й теорію теплоємності.

Теплопровідність – це перенесення теплоти структурними частинками речовини (молекулами, атомами, електронами) у процесі їх теплового руху. Відповідно до класичних законів середня енергія теплового руху частинки дорівнює kT , тому внутрішня теплова енергія тіла $E \sim NkT$, де N – кількість частинок у тілі. Однак зі зниженням температури проста лінійна залежність $E(T)$ порушується, оскільки внутрішня енергія твердого тіла наближається до нуля швидше, ніж за лінійним законом, що зумовлено дискретним (квантовим) характером енергетичного спектра твердих

тіл, оскільки зі зниженням температури окремі колективні рухи атомів або іонів (квазічастинки) «виморожуються». Зазвичай нелінійність у залежності $E(T)$ виникає за температури, нижчої від 100...200 К, але для деяких діелектриків (алмаза С, AlN, BeO, MgO та інших кристалів) – у діапазоні вищих температур. Чим більша різниця енергій між енергетичними рівнями еквівалентного осцилятора, тим за вищої температури «виморожується» відповідний рух, тому квантові рухи у твердих тілах здійснюються за різних температур.

Коефіцієнт термічного розширення характеризує особливості внутрішніх зв'язків атомів, іонів або молекул, зокрема значення енергії цих зв'язків, яка суттєво залежить від такого фундаментального параметра кристала, як його температура плавлення.

Фазові переходи. Здебільшого за певної температури всі степені вільності атомних частинок у твердому тілі поділяють на дві групи: для одних степенів вільності енергія взаємодії частинок $U_{вз}$ мала порівняно з енергією теплового руху (kT), а для інших – велика. Якщо $U_{вз} \ll kT$, то відповідні степені вільності поведуться як сукупність частинок майже «ідеального газу» і застосовність уявлень про квазічастинки очевидна. Якщо ж $U_{вз} \gg kT$, то відповідні степені вільності впорядковуються, але і цей рух також можна описати введенням квазічастинок. Складною для теорії є ситуація, коли енергія взаємодії $U_{вз} \sim k_B T$, що зазвичай відповідає явищу ФП у твердому тілі. В усіх речовинах поблизу визначених температур фізичні властивості змінюються не плавно, а стрибкоподібно. Таку зміну властивостей тіла називають фазовим переходом.

Добре відомі переходи станів речовини «рідина–пара» (випаровування) і «рідина–кристал» (кристалізація) є характерними прикладами ФП-I, коли фази до і після точки переходу істотно відрізняються одна від одної. Одна фаза змінює другу тому, що вона енергетично більш вигідна. Щоб у речовині відбувся ФП-I, необхідно подолати потенціальний бар'єр, який розділяє дві фази, тому в околі ФП-I можливі як переохолодження, так і перегрівання.

Для фізики діелектриків особливий інтерес становлять ФП усередині одного агрегатного стану: для кристалічних діелектриків – це, наприклад,

поява спонтанної поляризації (сегнетоелектрики), спонтанної деформації (сегнетоеластики) або перехід діелектрика в електропровідну (металічну) фазу і навіть у фазу з надпровідністю; для полімерних діелектриків – це набуття структурою іншого механічного стау (склування); для рідких діелектриків – це виникнення і зміна мезоморфних фаз у рідких кристалах. Усі ці переходи належать до ФП-II, коли за температури переходу T_K (температури Кюрі) одна із фаз припиняє існування, її змінює друга. У самій точці переходу ($T = T_K$) фази не можна розрізнити, але, якщо віддалитися від цієї точки, то розбіжність між властивостями фаз зростає. Так, у сегнетоелектриках нижче від точки Кюрі з'являється і зростає в міру охолодження спонтанний електричний момент, хоч за температури $T = T_K$ і вище від неї він дорівнює нулю.

Поблизу точки ФП-II тверде тіло поводить ся так, що уявлення, які ґрунтуються на квазічастинках (фононах, електронах, магнонах), не можуть адекватно відповідати експериментальній ситуації. Зазвичай сильно взаємодійними вважають найближчі сусідні частинки кристала, а взаємодією віддалених частинок нехтують. Однак поблизу ФП взаємодії найближчих частинок немовби компенсують одна одну, в результаті чого взаємодія атомних частинок, розміщених *далеко одна від одної*, стає домінуючою. У разі такого переходу аномальне підвищення ролі колективних рухів підтверджується експериментом: у кристалі за температури $T = T_K$ спостерігають максимум теплоємності й сильну аномалію коефіцієнта термічного розширення, діелектрична проникність сегнетоелектриків у точці Кюрі прямує до нескінченності, реально нескінченною стає провідність надпровідників тощо.

Активні діелектрики використовують не тільки як ізолятори, але й як перетворювачі енергії та інформації. Такі можливості виникають у результаті сегнетоелектричних і рідкокристалічних ФП, оскільки поблизу ФП за рахунок легкого керування нестійкою системою вдається ефективно впливати на параметри діелектриків порівняно слабкими полями. До активних діелектриків належать п'єзоелектрики (механоелектричні перетворювачі), піроелектрики (теплоелектричні перетворювачі), рідкі кристали

(електрооптичні пристрої), сегнетоелектрики (нелінійні та запам'ятовувальні пристрої) тощо.

Піроелектрики реєструють електричні сигнали, які виникають у полярному кристалі зі зміною температури, тому їх використовують у техніці як індикатори і приймачі випромінювань (сенсорні пристрої різного призначення, детектори приймачів випромінювань, датчики теплотричних приладів). Піроприймачі мають необмежений діапазон частот реєстрованої радіації, високу чутливість, швидкодію, здатність до роботи за підвищених температур. Особливо перспективне застосування піроелектричних приймачів за частот ІЧ-діапазону для детектування потоків теплової енергії малої потужності, чутливого безконтактного вимірювання температури. Давно реалізовано можливість використання піроприймачів у системах візуалізації ІЧ-зображень (темнобачення). Створено піроелектричні відікони (як вакуумні, так і мікроелектронні), що використовують піроелектричну мішень, на яку проектують зображення теплового об'єкта, створюючи на ній відповідний зарядовий рельєф, який зчитує напівпровідникова матриця.

Рідкі кристали натеper застосовують фактично в усіх пристроях відображення інформації. Розміщення молекул у рідких кристалах змінюється під дією температури, тиску, електричних і магнітних полів, що призводить до зміни оптичних властивостей, зокрема кольору, прозорості й здатності до обертання площини поляризації світла, що проходить. Наприклад, залежність кольору від температури використовують для медичної діагностики, контролю якості виробів без їх руйнування – внутрішні дефекти змінюють розподіл температури на поверхні, тому дефекти виявляють за зміною кольору, нанесеного на поверхню рідкокристалічного матеріалу. Тонкі плівки рідких кристалів широко застосовують як індикаторні пристрої, тобто прикладаючи низьковольтні електричні поля до різних частин відповідним чином обраної плівки, можна отримувати видимі оком фігури, утворені, наприклад, прозорими і непрозорими ділянками. З огляду на це рідкі кристали використовують у виробництві наручних годинників і калькуляторів, у плоских телевізорах із тонким рідкокристалічним екраном і дисплеях комп'ютерів.

П'єзоелектрики широко застосовують в електроніці, вони покладені в основу таких самостійних науково-технічних галузей, як:

1. **П'єзоелектроніка** (п'єзотехніка об'ємних акустичних хвиль) – розроблення п'єзоприймачів, п'єзотрансформаторів і п'єзодвигунів, телефонів, адаптерів та мікрофонів, п'єзорезонаторів і п'єзофільтрів. П'єзоелектроніка – це ґрунтова галузь науки й техніки, яка вивчає (і використовує у відповідних приладах) електромеханічне (та обернене механоелектричне) перетворення енергії або інформаційних сигналів за допомогою п'єзоелектричного ефекту або електрострикції.

2. **Акустоелектроніка** (п'єзотехніка поверхневих акустичних хвиль) досліджує (і застосовує на практиці) принципи побудови ультразвукових пристроїв для перетворення та оброблення інформаційних сигналів. Акустоелектроніку можна вважати розділом функціональної електроніки, який перебуває на межі п'єзоелектрики (фізики твердого тіла), фізики напівпровідників та інформаційних технологій. В акустоелектронних приладах мікрохвильові сигнали перетворюються у звукові сигнали, довжина хвилі яких у тисячі разів менша від довжини електромагнітних мікрохвиль, що значно полегшує їх оброблення. Для виконання операцій над сигналами використовуються взаємодія акустичних коливань з електромагнітними полями, нелінійна взаємодія акустичних хвиль, а також взаємодія пружних хвиль у кристалах з електронами провідності. Акустоелектронні пристрої поділяють на *пасивні лінійні пристрої*, в яких здійснюється лінійне перетворення сигналу (лінії затримки, фільтри тощо), *активні лінійні* (підсилювачі й генератори сигналів) і *нелінійні пристрої*, де відбуваються генерація, модуляція, перемножування та інші перетворення сигналів.

3. **Акустооптика** – техніка використання взаємодії оптичних хвиль з акустичними, яка дозволяє розробляти дефлектори, оптичні фільтри й інші оптичні пристрої. *Акустооптичний ефект* полягає в тому, що у відповідному пристрої акустична хвиля збуджується за допомогою п'єзоелектричного перетворювача. Основні акустооптичні явища такі: *дифракція* світла на ультразвуку, *рефракція* світла на ультразвуку та *посилення* слабких акустичних хвиль під дією потужної оптичної хвилі. Поши-

реним явищем, яке використовують у сучасних акустооптичних приладах, є акустооптична дифракція, яка дозволяє створити акустооптичні прилади, якими керують *електричні сигнали* високої частоти.

4. У мікроелектромеханічних системах (МЕМС) застосовують п'єзоелектрики як сенсори і виконавчі елементи у межах єдиної технології виготовлення та розміщення їх на одному кристалі мікродатчика, мікроелектронної системи керування та мікроактюатора. Таким структурам притаманні найвища швидкодія та надійність. Прикладом застосування п'єзо-МЕМС є система викидання подушок безпеки в автомобілях.

Список літератури

1. *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений / Дж. Барфут; пер. с англ. Н. Р. Иванова. – М.: Мир, 1970. – 352 с. – Библиогр.: с. 344–349.
2. *Блинц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки / Р. Блинц; пер. с англ. Л. А. Шувалова. – М.: Мир, 1975. – 398 с. – Библиогр.: с. 378–387.
3. *Богородицкий Н. П.* Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев. – М.–Л.: Энергия, 1965. – 344 с. – Библиогр.: с. 339–341. – 10000 экз.
4. *Борн М.* Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь; пер. с англ. В. И. Когана. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 488 с. – Библиогр. в конце глав.
5. *Борн М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф; пер. с англ. – М.: Наука, 1973. – 720 с. – Библиогр. в конце глав. – 20000 экз.
6. *Браун В.* Диэлектрики / В. Браун; пер. с англ. А. Н. Губкина. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 327 с. – Библиогр.: с. 311–321.
7. *Бурсиан Э. В.* Нелинейный кристалл – титанат бария / Э. В. Бурсиан. – М.: Наука, 1974. – 295 с. – Библиогр.: с. 270–292.
8. *Ван-Флек Л.* Теоретическое и прикладное материаловедение / Л. Ван-Флек; пер. с англ. О. А. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с. – Библиогр.: с. 450–451. – 8000 экз.
9. *Веневцев Ю. Н.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Веневцев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов. – М.: Химия, 1985. – 256 с. – Библиогр.: с. 230–243.
10. *Вершинин Ю. Н.* Электрический пробой твердых диэлектриков / Ю. Н. Вершинин. – Новосибирск: Наука, 1968. – 210 с.
11. *Воробьев А. А.* Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков / А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев. – М.: Высш. шк., 1966. – 224 с.
12. *Воронов С. А.* Физическое материаловедение. В 4 ч. Ч. 1. Перспективные направления материаловедения: учеб. пособие / С. А. Воронов,

Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко. – Киев: НТУУ «КПИ», 2004. – 194 с. – Библиогр.: с. 194. – 300 экз. – ISBN 5-11-004558-9.

13. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков / А. Н. Губкин. – М.: Высш. шк., 1971. – 272 с. – Библиогр. в конце глав. – 13000 экз.

14. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов / П. де Жен; пер. с англ. А. А. Веденова. – М.: Мир, 1977. – 400 с. – Библиогр. в конце глав.

15. *Желудев И. С.* Физика кристаллических диэлектриков / И. С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с. – Библиогр. в конце глав. – 4400 экз.

16. *Желудев И. С.* Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973. – 471 с. – Библиогр. в конце глав. – 2800 экз.

17. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пахнева. – М.: Наука, 1978. – 792 с. – Библиогр.: с. 780–791. – 40000 экз.

18. *Койков С. Н.* Физика диэлектриков. В 2 ч. Ч. 1. Поляризация и диэлектрические потери: конспект лекций / С. Н. Койков; под. ред. Е. В. Кувшинского. – Л.: Ленинград. политехн. ин-т, 1974. – 164 с. – Библиогр.: с. 162. – 1000 экз.

19. *Кэди У.* Пьезоэлектричество и его практическое применение / У. Кэди; пер. с англ.; под ред. А. В. Шубникова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949. – 718 с. – Библиогр.: с. 689–711.

20. *Лайнс М.* Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы / М. Лайнс, А. Гласс; пер. с англ.; под ред. В. В. Леманова, Г. А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с. – Библиогр.: с. 699–723.

21. *Лавриненко В. В.* Пьезоэлектрические двигатели / В. В. Лавриненко, И. А. Карташев, В. С. Вишневский. – М.: Энергия, 1980. – 112 с. – Библиогр.: с. 106–108. – 70000 экз.

22. *Ламперт М.* Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк; пер. с англ. А. И. Розенталя и Л. Г. Парицкого. – М.: Мир, 1973. – 416 с. – Библиогр.: с. 372–381.

23. *Лущейкин Г. А.* Полимерные электреты / Г. А. Лущейкин. – М.: Химия, 1984. – 184 с. – Библиогр.: с. 174–180. – 2500 экз.

24. *Мотт Н.* Переходы металл–изолятор / Н. Мотт; пер. с англ. под ред. С. В. Вонсовского. – М.: Наука, 1979. – 344 с. – Библиогр.: с. 308–328. – 5000 экз.
25. *Мотт Н.* Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2 т. Т. 1. / Н. Мотт, Э. Дэвис; пер. с англ.; под ред. Б. Т. Коломийца. – М.: Мир, 1982. – 368 с. – Библиогр.: с. 623–655. – 6000 экз.
26. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов / Дж. Най; пер. с англ. Л. А. Шувалова. – М.: Мир, 1967. – 386 с. – Библиогр.: с. 376–379.
27. *Новик В. К.* Пироэлектрические преобразователи / В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, Н. Б. Фельдман. – М.: Сов. радио, 1979. – 176 с. – Библиогр.: с. 166–176.
28. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с яп. М. М. Богачихина и Л. Р. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с. – Библиогр.: с. 328–332. – 5000 экз.
29. *Поплавко Ю. М.* Физика диэлектриков: учеб. пособие для ВУЗов / Ю. М. Поплавко. – Киев: Высш. шк., 1980. – 400 с. – Библиогр.: с. 389–391. – 2000 экз.
30. *Поплавко Ю. М.* Физические основы пьезоэлектричества / Ю. М. Поплавко, Ю. И. Якименко. – Киев: Аверс, 1997. – 153 с. – Библиогр.: с. 151. – 1000 экз. – ISBN 966-95297-0-0.
31. *Рез И. С.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с. – Библиогр.: с. 277–282. – 6230 экз. – ISBN 5-256-00235-X.
32. *Ротенберг Б. А.* Керамические конденсаторные диэлектрики / Б. А. Ротенберг. – СПб.: Тип. ОАО НИИ «Гириконд», 2000. – 239 с. – Библиогр.: с. 222–239.
33. *Сиротин Ю. И.* Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М.: Наука, 1979. – 640 с. – Библиогр.: с. 626–634. – 15000 экз.
34. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. Область слабых полей / Г. И. Сканави. – М.: Гос. изд-во техн. теорет. лит., 1949. – 500 с. – Библиогр.: с. 492–497. – 5000 экз.

35. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. Область сильных полей / Г. И. Сканави. – М.: Гос. изд-во физ. мат. лит., 1958. – 907 с. – Библиогр.: с. 888–895. – 8000 экз.
36. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы / Дж. Слэтер; пер. с англ.; под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: Мир, 1969. – 648 с. – Библиогр. в конце глав.
37. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М.: Наука, 1983. – 320 с. – Библиогр.: с. 314–315. – 5000 экз.
38. *Смоленский Г. А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов и др. – Л.: Наука, 1971. – 476 с. – Библиогр. в конце глав. – 3000 экз.
39. *Струков Б. А.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах : учеб. пособие для студ. физ. спец. вузов / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука. Физматлит, 1995 . – 301 с. – Библиогр.: с. 298–299. – ISBN 5-02-014865-2.
40. *Тареев Б. М.* Физика диэлектрических материалов / Б. М. Тареев. – М.: Энергия, 1973. – 328 с. – Библиогр.: с. 316–326. – 6500 экз.
41. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с. – Библиогр.: с. 235–246.
42. *Фесенко Е. Г.* Новые пьезокерамические материалы / Е. Г. Фесенко, А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская. – Ростов н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1983. – 156 с. – Библиогр.: с. 147–154.
43. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери / Г. Фрелих; пер. с англ. Г. И. Сканави. – М.: Изд. иностр. лит., 1960. – 252 с. – Библиогр.: с. 247–249.
44. *Франц В.* Пробой диэлектриков / В. Франц; пер. с нем. Е. А. Афанасьева, под ред. В. А. Чуенкова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 207 с. – Библиогр.: с. 186–204.
45. *Фридкин В. Н.* Сегнетоэлектрики-полупроводники / В. Н. Фридкин. – М.: Наука, 1976. – 408 с. – Библиогр.: с. 397–408. – 5000 экз.
46. *Хиппель А.* Диэлектрики и волны / А. Хиппель; пер. с англ. под ред. Н. Г. Дроздова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 439 с. – Библиогр.: с. 427–429.

Навчальне видання

Поплавко Юрій Михайлович

Фізика діелектриків

Підручник

Редагування *Л. О. Коротіної*

Коректура *Н. В. Мурашової*

Комп'ютерне верстання *В. Х. Заволодько*

Темплан 2015 р., поз. 1-1-002

Підп. до друку 02.07.2015. Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс. Гарнітура Times.

Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. 33,25. Обл.-вид. арк. 55,29. Наклад 50 пр. Зам. № 15-142.

НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка»
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15
тел. (44) 406-81-78

[illegible]

[illegible]

[illegible]